

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2003 年 8 月 21 日 (21.08.2003)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 03/069686 A1

(51) 国際特許分類<sup>7</sup>: H01L 33/00, C09K  
11/55, 11/59, 11/62, 11/66

特願 2002-348200

2002 年 11 月 29 日 (29.11.2002) JP

特願2003-004521 2003 年 1 月 10 日 (10.01.2003) JP

(21) 国際出願番号: PCT/JP03/01506

(22) 国際出願日: 2003 年 2 月 13 日 (13.02.2003)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:  
特願2002-038705 2002 年 2 月 15 日 (15.02.2002) JP  
特願2002-050938 2002 年 2 月 27 日 (27.02.2002) JP  
特願2002-129143 2002 年 4 月 30 日 (30.04.2002) JP  
特願2002-214992 2002 年 7 月 24 日 (24.07.2002) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三菱化学株式会社 (MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION) [JP/JP]; 〒100-0005 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号 Tokyo (JP).

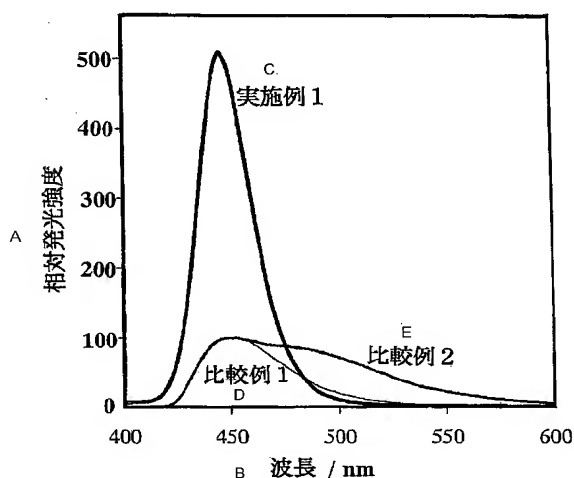
(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 瀬戸 孝俊 (SETO, Takatoshi) [JP/JP]; 〒227-8502 神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地 三菱化学株式会社内 Kanagawa (JP). 木島 直人 (KIJIMA, Naoto) [JP/JP]; 〒227-8502 神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地 三菱化学株式会社内 Kanagawa (JP). 大野 玲 (OHNO, Akira) [JP/JP]; 〒227-8502 神奈川県横浜

[続葉有]

(54) Title: LIGHT EMITTING DEVICE AND ILLUMINATING DEVICE USING IT

(54) 発明の名称: 発光装置及びそれを用いた照明装置



A...RELATIVE LIGHT EMITTING INTENSITY  
B...WAVELENGTH / nm  
C...EMBODIMENT 1  
D...COMPARATIVE EXAMPLE 1  
E...COMPARATIVE EXAMPLE 2

(57) Abstract: A light emitting device high in light emitting intensity, a light emitting device high in light emitting intensity and excellent in color rendering. A light emitting device comprising a first light emitting element for generating light of 350-415 nm, and a second light emitting element for generating a visible ray of light when irradiated with light from the first light emitting element, characterized in that the second light emitting element contains a phosphor satisfying one of the following conditions 1-4: 1. (a) It contains a crystal phase where Eu concentration providing a maximum light emitting intensity at any one of excitation frequencies of 350-415 nm is higher than an Eu concentration providing a maximum light emitting intensity at an excitation frequency of 254 nm and (b) contains a crystal phase activated by Eu having at least 1.1 times the concentration providing a maximum light emitting intensity at an excitation frequency of 254 nm and 0.5-9 times the concentration providing a maximum light emitting intensity at an excitation frequency of 400 nm. 2. It contains a crystal phase where Eu-to-Eu average distance calculated from the Eu concentration in a crystal parent body is at least 4 Å and up to 11 Å. 3. It has a quantum absorption efficiency  $\alpha_q$  of at least 0.8. 4. It has a product  $\alpha_q \eta_i$  of a quantum absorption efficiency  $\alpha_q$  and an internal quantum efficiency  $\eta_i$  of at least 0.55.

[続葉有]



市 青葉区鴨志田町1000番地 三菱化学株式会社内  
Kanagawa (JP).

(74) 代理人: 小栗 昌平, 外(OGURI, Shohei et al.); 〒107-6028 東京都 港区 赤坂一丁目1 2 番 3 2 号 アーク森ビル 2 8 階 栄光特許事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 国際調査報告書
- 請求の範囲の補正の期限前の公開であり、補正書受領の際には再公開される。

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(57) 要約:

本発明の課題は、発光強度の高い発光装置、及び発光強度が高くかつ演色性の良好な発光装置を提供する。

本発明は、350-415 nm の光を発生する第 1 の発光体と、当該第 1 の発光体からの光の照射によって可視光を発生する第 2 の発光体とを有する発光装置において、前記第 2 の発光体が、次の 1 ~ 4 のいずれか 1 つの条件を満たす蛍光体を含むことを特徴とする発光装置。

1. (a) 350-415nm のいずれかの励起波長で最大発光強度となる Eu 濃度が、254nm の励起波長で最大発光強度となる Eu 濃度よりも高い結晶相であって、  
(b) 254nm の励起波長で最大発光強度となる濃度の 1.1 倍以上、かつ、400nm で最大発光強度となる濃度の 0.5 倍~9 倍の濃度の Eu で付活されている結晶相を含む。
2. 結晶母体中の Eu 濃度から計算される Eu-Eu 間平均距離が 4 Å 以上 11 Å 以下である結晶相を含む。
3. 量子吸収効率  $\alpha_q$  が 0.8 以上。
4. 量子吸収効率  $\alpha_q$  と内部量子効率  $\eta_i$  の積  $\alpha_q \times \eta_i$  が 0.55 以上。

## 明 細 書

## 発光装置及びそれを用いた照明装置

## &lt;技術分野&gt;

本発明は発光装置に関し、詳しくは、電力源により紫外光から可視光領域の光を発光する第1の発光体と、その紫外光から可視光領域にある光を吸収し長波長の可視光を発する母体化合物が発光中心イオンを含有する蛍光体を有する波長変換材料としての第2の発光体とを組み合わせることにより、使用環境によらず演色性が良く、かつ、高強度の発光を発生させることのできる発光装置に関する。

## &lt;背景技術&gt;

青、赤、緑の混色により、白色その他の様々な色を、むらなくかつ演色性良く発生させるために、LEDやLDなどの第1の発光体からの発光色を、第2の発光体である蛍光体、燐光体などに照射し、色変換させた発光装置が提案されている。例えば、特公昭49-1221号公報では、300-530nmの波長の放射ビームを発するレーザー（第1の発光体）のビームを燐光体( $Y_{3-x-y}Ce_xGd_yM_{5-z}Ga_zO_{12}$  (YはY、Lu, またはLa、MはAl、Al-In、またはAl-Scを表す。)) (第2の発光体) に照射させ、これを発光させてディスプレイを形成する方法が示されている。

また、近年では、第1の発光体として、青色発光の半導体発光素子として注目されている発光効率の高い窒化ガリウム (GaN) 系LEDやLDを用い、第2の発光体として、種々の蛍光体を用いた白色発光の発光装置が、消費電力が小さく長寿命であるという特徴を活かして、画像表示装置や照明装置の発光源として提案されている。

例えば、特開平10-242513号公報には、第1の発光体として窒化物系半導体のLED又はLDチップを使用し、第2の発光体として、イットリウム・アルミニウム・ガーネット系蛍光体を使用することを特徴とする発光装置が示さ

れている。米国特許第6, 294, 800号公報には、LEDからの光に代表される330～420nm領域の光の照射を受けて白色発光を発生しうる物質として、 $\text{Ca}_8\text{Mg}(\text{SiO}_4)_4\text{Cl}_2:\text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$ を含む緑色発光体と赤色蛍光体と青色蛍光体を組み合わせた物質が開示されており、その青色蛍光体として $(\text{Sr}, \text{Ba}, \text{Ca})_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}:\text{Eu}^{2+}$ があげられている。さらに、米国特許第6, 278, 135号公報においては、LEDからの紫外光を蛍光体に照射し、可視光を発する発光装置において、蛍光体として $\text{BaMg}_2\text{Al}_{16}\text{O}_{27}:\text{Eu}^{2+}$ が示されている。

しかしながら、これらの蛍光体を用いた発光装置では、ディスプレイやバックライト光源、信号機などの発光源として使用するためには、発光強度が充分とは言えず、さらなる改良が求められている。

また、第1の発光体と第2の発光体を組み合わせた発光装置をディスプレイやバックライト光源、信号機などの発光源として用いる場合には、高い発光強度とともに、太陽光で照らされた物体の色の見え方に対し、発光装置からの白色光で照らされた物体の色の見え方がどの程度近いかを表す尺度を表す演色性が良好であることが強く求められている。

例えば、特開平10-242513号公報に示されるような、第1の発光体として青色LED又は青色レーザーを用い、第2の発光体としてセリウム付活イットリウム・アルミニウム・ガーネット系蛍光体とを用いる組み合わせにおいては、第1の発光体から発生する青色光と第2の発光体から発生する黄色光の混色で白色を発生させている。しかし、この組合せで生じる発光スペクトルは、太陽光のスペクトルに比べ、青色の発光ピークトップ（450nm付近）と黄色の発光ピークトップ（550nm付近）との中間領域（470nm～540nm）と、黄色ピークの長波長側領域（580～700nm）の発光強度が極めて小さくなっている。このように、青・黄混色系の発光装置では、太陽光のスペクトルに比べて発光強度が低い谷間部分が存在するため、演色性が極めて低いものとなっている。

これに対し、第2の発光体として、青色、緑色、赤色の蛍光体を混合して用い、白色光を発生させる発光装置の場合は、従来の青・黄混色系のような2つのピー

クの重なりでなく、３つのピークの重なりとなるので、発光ピークの間の谷間が小さくなり、演色性が向上することが期待される。しかしながら、この青・緑・赤混色系においても、各色の発光ピークの半値幅が小さいと、３色の発光ピークを重ね合わせても、谷間部分ができるため、演色性が低くなるという問題が依然として存在する。

[特許文献１]

特公昭４９－１２２１号公報

[特許文献２]

特開平１０－２４２５１３号公報

[特許文献３]

米国特許第６，２９４，８００号公報

[特許文献４]

米国特許第６，２７８，１３５号公報

本発明は、前述の従来技術に鑑み、発光強度が極めて高く、演色性が良好な発光装置を開発すべくなされたものである。従って、本発明は、製造が容易であると共に、発光強度が極めて高く、演色性が改善されたダブル発光体型発光装置を得ることを提供することを目的とする。

#### <発明の開示>

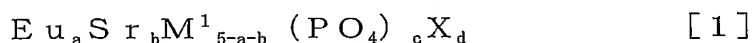
本発明者らは、上記課題に鑑み鋭意検討した結果、本発明に到達した。すなわち、従来の波長 254nm の光（水銀輝線）で励起させる蛍光体の場合、付活剤の濃度を大きくすると、濃度消光という現象のためエネルギー損失が起こり、発光強度が低下する。このため、付活剤の濃度を高くすると、発光強度が小さくなるという傾向があった。しかしながら、波長 350－415 nm、特に 390－410 nm、さらには 400 nm の光で励起させる蛍光体の場合は、254nm の光での励起では濃度消光が始まる付活剤濃度の値より付活剤（Eu）濃度を大きくしても、発光強度が低下せず、逆に顕著に増大すること、さらに、量子吸収効率と内部量子効率の積が特定の範囲である蛍光体は、350－

415 nm 付近の光の照射を受け、高い強度で可視光の発光を起こすことを見出し本発明に到達した。

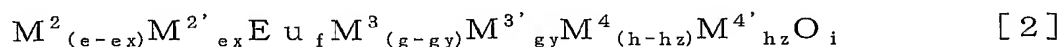
従って本発明の要旨は、350-415 nm の光を発生する第1の発光体と、当該第1の発光体からの光の照射によって可視光を発生する第2の発光体とを有する発光装置において、前記第2の発光体が、次の1~4のいずれか1つの条件を満たす蛍光体を含むことを特徴とする発光装置である。

1. (a) 350-415 nm のいずれかの励起波長で最大発光強度となる Eu 濃度が、254 nm の励起波長で最大発光強度となる Eu 濃度よりも高い結晶相であって、  
(b) 254 nm の励起波長で最大発光強度となる濃度の 1.1 倍以上、かつ、400 nm で最大発光強度となる濃度の 0.5 倍~9 倍の濃度の Eu で付活されている結晶相を含む。
2. 結晶母体中の Eu 濃度から計算される Eu-Eu 間平均距離が 4 Å 以上 11 Å 以下である結晶相を含む。
3. 量子吸収効率  $\alpha_q$  が 0.8 以上。
4. 量子吸収効率  $\alpha_q$  と内部量子効率  $\eta_i$  の積  $\alpha_q \cdot \eta_i$  が 0.55 以上。

本発明の好ましい態様は、前記蛍光体が、一般式 [1] ~ 一般式 [4] のいずれかの化学組成を有する結晶相を含むことを特徴とする発光装置である。

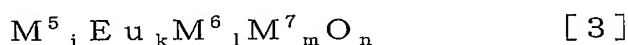


(式中、 $\text{M}^1$  は Eu 及び Sr 以外の金属元素、X は  $\text{PO}_4$  以外の一価のアニオン基を表す。a は  $a > 0$ 、b は  $b \geq 0$ 、 $a + b \leq 5$  であり、かつ、 $a \geq 0.1$ 、 $b \geq 3$  の少なくとも一方を満足する数である。c は  $2.7 \leq c \leq 3.3$  を満足する数、d は  $0.9 \leq d \leq 1.1$  を満足する数である。)

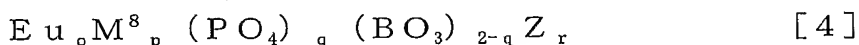


(式中、 $\text{M}^2$  は、Ba、Sr、および Ca からなる群から選ばれた少なくとも一種の元素を表し、 $\text{M}^{2'}$  は、一価、又は、六配位時二価の状態で半径が 0.92 Å 以上の二価の金属元素（但し、Ba、Sr、Ca、Eu は除く）を表し、 $\text{M}^3$  は、Mg および Zn からなる群から選ばれた少なくとも一種の元素を表し、 $\text{M}^{3'}$  は、

六配位時二価の状態で半径が  $0.92 \text{ \AA}$  未満の二価の金属元素（但し、Mg、Zn は除く）を表し、 $M^4$  は、Al、Ga、および Sc からなる群から選ばれた少なくとも一種の元素を表し、 $M^{4'}$  は、三価の金属元素（但し、Al、Ga、Sc は除く）を表す。 $f$  は  $0.11 \leq f \leq 0.99$  を満足する数、 $e$  は  $0.9 \leq (e + f) \leq 1.1$  を満足する数、 $g$  は  $0.9 \leq g \leq 1.1$  を満足する数、 $h$  は  $9 \leq h \leq 11$  を満足する数、 $i$  は  $15.3 \leq i \leq 18.7$  を満足する数、 $x$  は  $0 \leq x < 0.2$  を満足する数、 $y$  は  $0 \leq y < 0.2$  を満足する数、 $z$  は  $0 \leq z < 0.2$  を満足する数である。）



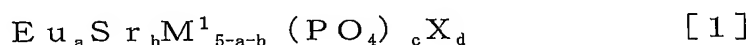
（式中、 $M^5$  は、Ba、Sr、および Ca からなる群から選ばれる少なくとも一種の元素を合計で 90mol% 以上含む金属元素を表し、 $M^6$  は、Mg および Zn からなる群から選ばれる少なくとも一種の元素を合計で 90mol% 以上含む金属元素を表し、 $M^7$  は、Si および Ge からなる群から選ばれる少なくとも一種の元素を合計で 90mol% 以上含む金属元素を表す。 $j$  は  $2.5 \leq j \leq 3.3$  を満足する数、 $k$  は  $0.0001 \leq k \leq 1.0$  を満足する数、 $l$  は  $0.9 \leq l \leq 1.1$  を満足する数、 $m$  は  $1.8 \leq m \leq 2.2$  を満足する数、 $n$  は  $7.2 \leq n \leq 8.8$  を満足する数である。）



（式中、 $M^8$  は、Ca を含有し、かつ、Ca と Mg からなる群から選ばれた少なくとも一種の元素が 80mol% 以上を占める金属元素を表し、 $Z$  は  $PO_4^{3-}$ 、 $BO_3^{3-}$  以外のアニオン基を表す。 $o$  は、 $0.003 \leq o \leq 2.1$  を満足する数、 $p$  は、 $2.7 \leq (o + p) \leq 3.3$  を満足する数、 $q$  は、 $1.2 \leq q \leq 2$  を満足する数、 $r$  は、 $0 \leq r \leq 0.1$  を満足する数である。）

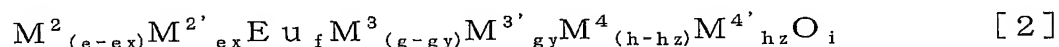
また、 $350 \sim 415 \text{ nm}$  の光を発生する第 1 の発光体と、当該第 1 の発光体からの光の照射によって可視光を発生する第 2 の発光体とを有する発光装置において、上記第 2 の発光体として特定の化学組成を有する結晶相を含有してなる蛍光体を用いることによっても、前記目的を達成できることを見出した。

具体的には、第2の発光体として、 $(\text{Sr}, \text{Ba}, \text{Ca})_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}:\text{Eu}^{2+}$ を基本的な組成とする結晶相の中でSrの割合のより高い組成を使用する、及び／又はEuの割合のより高い組成を使用することによって前記目的、特に高い発光強度を達成できることを見出し本発明に到達した。従って、本発明の他の要旨は、350-415 nmの光を発生する第1の発光体と、当該第1の発光体からの光の照射によって可視光を発生する第2の発光体とを有する発光装置において、前記第2の発光体が、一般式[1]の化学組成を有する結晶相を有する蛍光体を含有してなることを特徴とする発光装置である。



(式中、 $\text{M}^1$ はEu及びSr以外の金属元素、Xは $\text{PO}_4$ 以外の一価のアニオン基を表す。aは $a > 0$ 、bは $b \geq 0$ 、 $a + b \leq 5$ であり、かつ、 $a \geq 0.1$ 、 $b \geq 3$ の少なくとも一方を満足する数である。cは $2.7 \leq c \leq 3.3$ を満足する数、dは $0.9 \leq d \leq 1.1$ を満足する数である。)

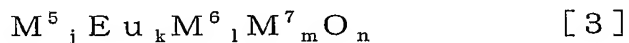
また、第2の発光体として、 $(\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca})(\text{Mg}, \text{Zn})\text{Al}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$ を基本的な組成とする結晶相の中で、Euの割合のより高い組成を使用することによっても前記目的、特に高い発光強度を達成できることを見出し本発明に到達した。従って、本発明の他の要旨は、350-415 nmの光を発生する第1の発光体と、当該第1の発光体からの光の照射によって可視光を発生する第2の発光体とを有する発光装置において、前記第2の発光体が、一般式[2]の化学組成を有する結晶相を含む蛍光体を含有してなることを特徴とする発光装置である。



(式中、 $\text{M}^2$ は、Ba、Sr、およびCaからなる群から選ばれた少なくとも一種の元素を表し、 $\text{M}^{2'}$ は、一価、又は、六配位時二価の状態で半径が0.92 Å以上の二価の金属元素（但し、Ba、Sr、Ca、Euは除く）を表し、 $\text{M}^3$ は、MgおよびZnからなる群から選ばれた少なくとも一種の元素を表し、 $\text{M}^{3'}$ は、六配位時二価の状態で半径が0.92 Å未満の二価の金属元素（但し、Mg、Znは除く）を表し、 $\text{M}^4$ は、Al、Ga、およびScからなる群から選ばれた少なくとも一種の元素を表し、 $\text{M}^{4'}$ は、三価の金属元素（但し、Al、Ga、Scは除

く)を表す。fは、 $0.11 \leq f \leq 0.99$ を満足する数、eは、 $0.9 \leq (e + f) \leq 1.1$ を満足する数、gは、 $0.9 \leq g \leq 1.1$ を満足する数、hは、 $9 \leq h \leq 11$ を満足する数、iは、 $15.3 \leq i \leq 18.7$ を満足する数、xは、 $0 \leq x < 0.2$ を満足する数、yは、 $0 \leq y < 0.2$ を満足する数、zは、 $0 \leq z < 0.2$ を満足する数である。)

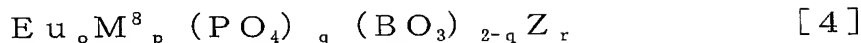
さらに、第2の発光体として、 $(\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca})_3\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Eu}$ を基本的な組成とする結晶相を用いることによって前記目的、特に高い発光強度を達成することを見出し本発明に到達した。従って、本発明の他の要旨は、 $350-415\text{ nm}$ の光を発生する第1の発光体と、当該第1の発光体からの光の照射によって可視光を発生する第2の発光体とを有する発光装置において、前記第2の発光体が、一般式[3]の化学組成を有する結晶相を有する蛍光体を含有してなることを特徴とする発光装置である。



(式中、 $\text{M}^5$ は、Ba、Sr、およびCaからなる群から選ばれる少なくとも一種の元素を合計で90mol%以上含む金属元素を表し、 $\text{M}^6$ は、MgおよびZnからなる群から選ばれる少なくとも一種の元素を合計で90mol%以上含む金属元素を表し、 $\text{M}^7$ は、SiおよびGeからなる群から選ばれる少なくとも一種の元素を合計で90mol%以上含む金属元素を表す。jは $2.5 \leq j \leq 3.3$ を満足する数、kは $0.0001 \leq k \leq 1.0$ を満足する数、lは $0.9 \leq l \leq 1.1$ を満足する数、mは $1.8 \leq m \leq 2.2$ を満足する数、nは $7.2 \leq n \leq 8.8$ を満足する数である。)

また、第2の発光体としてCa又はCa-Mgのオルトリン酸塩を使用することによって、発光スペクトル上で、青色と緑色の中間領域( $470-500\text{ nm}$ )の発光強度の谷間を軽減することができ、演色性を高めるという目的が達成できることを見出し本発明に到達した。従って、本発明の他の要旨は、 $350-415\text{ nm}$ の光を発生する第1の発光体と、当該第1の発光体からの光の照射によって可視光を発生する第2の発光体とを有する発光装置において、前記第2の発光体が、一般式[4]の化学組成を有する結晶相を有する蛍光体を含有してなる

ことを特徴とする発光装置である。



(式中、 $\text{M}^8$ は、Caを含有し、かつ、CaとMgからなる群から選ばれた少なくとも一種の元素が80mol%以上を占める金属元素を表し、Zは $\text{PO}_4^{3-}$ 、 $\text{BO}_3^{3-}$ 以外のアニオン基を表す。oは、 $0.003 \leq o \leq 2.1$ を満足する数、pは、 $2.7 \leq (o+p) \leq 3.3$ を満足する数、qは、 $1.2 \leq q \leq 2$ を満足する数、rは、 $0 \leq r \leq 0.1$ を満足する数である。)

#### <図面の簡単な説明>

図1は、 $\text{Sr}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$ のX線回折パターン(X線源Cu K $\alpha$ に換算したもの)。

図2は、面発光型GaN系ダイオードに膜状蛍光体を接触させた発光装置の一例を示す模式的斜視図。

図3は、本発明の発光装置の一実施例を示す模式的断面図である。

図4は、本発明の実施例1の蛍光体のX線回折パターン(X線源：Cu K $\alpha$ )。

図5は、発光波長400nmのGaN系発光ダイオードにより照射を受けた本発明の実施例1、比較例1、および比較例2のそれぞれの蛍光体の発光スペクトルを重ね合わせたスペクトル。

図6は、本発明の実施例2の蛍光体のX線回折パターン(X線源：Cu K $\alpha$ )。

図7は、本発明の実施例3の蛍光体のX線回折パターン(X線源：Cu K $\alpha$ )。

図8は、本発明の実施例4の蛍光体のX線回折パターン(X線源：Cu K $\alpha$ )。

図9は、本発明の面発光照明装置の一例を示す模式的断面図。

図10は、本発明の実施例5の蛍光体のX線回折パターン(X線源：Cu K $\alpha$ )。

図11は、本発明の実施例6の蛍光体のX線回折パターン(X線源：Cu K $\alpha$ )。

図12は、本発明の実施例7の蛍光体のX線回折パターン(X線源：Cu K $\alpha$ )。

図13は、本発明の実施例8の蛍光体のX線回折パターン(X線源：Cu K $\alpha$ )。

図14は、本発明の実施例9の蛍光体のX線回折パターン(X線源：Cu K $\alpha$ )。

図15は、本発明の実施例10の蛍光体のX線回折パターン(X線源：Cu K $\alpha$ )。

図16は、分光光度計に反射板を取り付けて測定した際のスペクトル $I_{\text{ref}}(\lambda)$

図 1 7 は、分光光度計に量子吸収効率  $\alpha_q$ 、内部量子効率  $\eta_i$  を測定しようとするサンプルを取り付けて測定した際のスペクトル  $I(\lambda)$ 。

図 1 8 は、 $\text{Sr}_{(5-x)}\text{Eu}_x(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$  における  $x$  と、254nm 及び 400nm 励起下での発光強度との関係を示す図。

図 1 9 は、 $\text{Ca}_{(5-x)}\text{Eu}_x(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$  における  $x$  と、254nm 及び 400nm 励起下での発光強度との関係を示す図。

図 2 0 は、 $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}$  の X 線回折パターン (X 線源  $\text{Cu K}\alpha$  に換算したもの)。

図 2 1 は、本発明の実施例 2 0 の蛍光体の X 線回折パターン (X 線源： $\text{Cu K}\alpha$ )。

図 2 2 は、 $\text{Ba}_{(1-x)}\text{Eu}_x\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}$  における  $x$  と、254nm 及び 400nm 励起下での発光強度との関係を示す図。

図 2 3 は、 $\text{Ba}_{(1-x)}\text{Eu}_x\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}$  における Eu-Eu 間平均距離と 254nm 及び 400nm 励起下での発光強度との関係を示す図。

図 2 4 は、 $\text{Ba}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$  の X 線回折パターン (X 線源  $\text{Cu K}\alpha$  に換算したもの)。

図 2 5 は、 $\text{Sr}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$  の X 線回折パターン (X 線源  $\text{Cu K}\alpha$  に換算したもの)。

図 2 6 は、 $\text{Ca}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$  の X 線回折パターン (X 線源  $\text{Cu K}\alpha$  に換算したもの)。

図 2 7 は、実施例 2 5 の蛍光体の X 線回折パターン (X 線源： $\text{Cu K}\alpha$ )。

図 2 8 は、発光波長 400nm の GaN 系発光ダイオードに本発明の実施例 2 5 と比較例 4 の蛍光体をそれぞれ組み合わせたときの発光スペクトル。

図 2 9 は、実施例 2 6 の蛍光体の X 線回折パターン (X 線源： $\text{Cu K}\alpha$ )。

図 3 0 は、 $\text{Ba}_{(1-x)}\text{Eu}_x\text{MgSi}_2\text{O}_8$  における  $x$  と、254nm 及び 400nm 励起下での発光強度との関係を示す図。

図 3 1 は、 $\text{Ca}_3\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_4$  の X 線回折パターン (X 線源  $\text{Cu K}\alpha$  に換算したもの)。

図 3 2 は、実施例 3 7 の蛍光体の X 線回折パターン (X 線源： $\text{Cu K}\alpha$ )。

図 3 3 は、発光波長 400nm の GaN 系発光ダイオードにより照射を受けた実施例 3 7、および比較例 6 のそれぞれの蛍光体の発光スペクトルを重ね合わせたスペクトル。

図 3 4 は、実施例 3 8 の蛍光体の X 線回折パターン (X 線源： $\text{Cu K}\alpha$ )。

図 3 5 は、実施例 4 0 の蛍光体の X 線回折パターン (X 線源： $\text{Cu K}\alpha$ )。

図 3 6 は、 $\text{Eu}_x\text{Ca}_{(1.5-0.5x)}\text{Mg}_{(1.5-0.5x)}(\text{PO}_4)_2$  における  $x$  と、254nm 及び 400nm 励起下での発光強度との関係を示す図。

なお、図中の符号、1 は第 2 の発光体、2 は面発光型 G a N 系 L E D、3 は基板、4 は発光装置、5 はマウントリード、6 はインナーリード、7 は第 1 の発光体 (350~415nm の発光体)、8 は本発明中の蛍光体を含有させた樹脂部、9 は導電性ワイヤー、10 はモールド部材である。

#### <発明を実施するための最良の形態>

本発明は、350-415nm の光を発生する第 1 の発光体と蛍光体を含有する第 2 の発光体を組み合わせた発光装置であり、その第 2 の発光体が、次の 1 ないし 4 のいずれかの条件を満たす蛍光体を含有する物質であることを特徴とする。

1. (a) 350-415nm のいずれかの励起波長で最大発光強度となる E u 濃度が、254nm の励起波長で最大発光強度となる E u 濃度よりも高い結晶相であって、  
(b) 254nm の励起波長で最大発光強度となる濃度の 1.1 倍以上、かつ、400nm で最大発光強度となる濃度の 0.5 倍~9 倍の濃度の E u で付活されている結晶相を有する蛍光体。
2. 結晶母体中の E u 濃度から計算される E u-E u 間平均距離が 4 Å 以上 11 Å 以下である結晶相を有する蛍光体。
3. 量子吸収効率  $\alpha_q$  が 0.8 以上である蛍光体。
4. 量子吸収効率と内部量子効率の積となる  $\alpha_q \cdot \eta_i$  が 0.55 以上である蛍光体。

本発明の第 2 の発光体に使用される蛍光体は、E u で付活された結晶相を有していることが好ましい。

上記条件 1. の場合、次の (a) と (b) の条件をいずれも満足する必要がある。

(a) 該結晶相は、350-415nm のいずれかの励起波長、特に 390-410nm、さらには 400nm で最大発光強度となる E u 濃度が、254nm の励起波長で最大発

光強度となるEu濃度よりも高い結晶相である。これは、励起波長が254nmの場合、比較的短波長の光による励起であるため、結晶母体を励起させて、そのエネルギーをEuに伝えて発光しているのに対し、350-415nmの光は、結晶母体を透過してEuを直接励起すると推定されることから、350-415nmの励起波長において、十分な吸収効率を得て、高い発光強度とするためには、Euの濃度を高める必要があると考えられるからである。

(b) 該結晶相のEu濃度は、254nmの励起波長で最大発光強度となるEu濃度の1.1倍以上の濃度であり、かつ、400nmで最大発光強度となるEu濃度の0.5倍～9倍の濃度のEuで付活されている。Eu濃度が、254nmの励起波長で最大強度となるEu濃度の1.1倍より低い場合は、吸収効率が低いため、十分な発光強度が得られない。また、発光強度等の点から、結晶相中のEu濃度の下限は、400nmで最大発光強度となるEu濃度の0.7倍以上であることが好ましく、また、上限は400nmで最大発光強度となるEu濃度の6倍以下が好ましく、2.5倍以下がより好ましく、2倍以下が特に好ましい。

ここで、最大発光強度となるEu濃度は、結晶母体中のEuが置換しうる全サイト数に対する、実際にEuで置換されたサイト数の割合により求めることができる。その割合は次のように決定する。まず、全サイト数を1としたときのEuの割合0.1～1の間を0.1刻みでEu濃度を変えた蛍光体試料の発光強度を測定し、発光強度が最大となるEuの割合Aを決定する。次に、 $A \pm 0.09$ の範囲を0.01刻みでEu濃度を変えた蛍光体試料の発光強度を測定し、発光強度が最大となるEuの割合Bを決定する。Bが0.01～0.1であった場合には、 $B \pm 0.009$ を0.001刻みでEu濃度を変えた蛍光体試料の発光強度を測定し、発光強度が最大となるEuの割合Cを決定する。これらの作業の最後の段階で決定された発光強度が最大となるEuの割合を、本発明における発光強度が最大となるEu割合とし、この値から、発光強度が最大となるEu濃度を求める。即ち、結晶母体中のEuが置換しうるモル数が3の場合は、発光強度が最大となるEu割合に、3をかけた値が、発光強度が最大となるEu濃度となる。なお、0.1以下のEuの割合の刻み方がより細かいのは、その近傍に発光強度が最大となるEu濃度のピークがある場合に、Eu

濃度に対する発光強度の変化率が大きくなる傾向があるからである。

また、上記条件 2. の場合、本発明において使用される結晶相の結晶母体中の Eu 濃度から計算される Eu-Eu 間平均距離は、4 Å 以上、11 Å 以下である。発光強度の点から、下限としては 5 Å 以上が好ましく、6.5 Å 以上がより好ましく、上限としては、10.5 Å 以下が好ましい。なお、Eu-Eu 間平均距離は、結晶母体の単位格子中の Eu 個数を、単位格子の体積で割った値の、逆数の 1/3 乗として計算される。Eu-Eu 間平均距離が短すぎると、濃度消光といわれる現象が起こると考えられるため、発光強度が低下する傾向にある。逆に Eu-Eu 間平均距離が長すぎても、蛍光体による、第 1 の発光体からの励起光の吸収効率が低下すると考えられるため、発光強度が低下する傾向にある。

上記条件 3. の場合、本発明において使用される蛍光体の量子吸収効率  $\alpha_q$  は、0.8 以上である。発光強度の点から、より好ましくは、0.9 以上、さらに好ましくは、0.95 以上である。実質的に、量子吸収効率  $\alpha_q$  の取りうる値の上限は 1 である。

蛍光体が上記条件 3. を満たしている場合、第 1 の発光体から発せられたフォトンのうち、蛍光体内で素励起を起こすことができるものの数が多くなり、結果として蛍光体から単位時間当たりに放出されるフォトン数を増加させる、すなわち高い発光強度を有する発光装置を得ることができる。ここで、素励起とは、Eu のスピン状態が変化することによるエネルギー励起（一般に発光中心励起と呼ぶ。）、各イオン近傍に存在確率を持つ電子の平均的な数が増加することによるエネルギー励起（一般に CT 励起と呼ぶ。）、電子のバンド間遷移によるエネルギー励起（一般にバンド励起と呼ぶ。）などのことを指す。

上記条件 4. の場合、本発明において使用される蛍光体の量子吸収効率  $\alpha_q$  と内部量子効率  $\eta_i$  の積である  $\alpha_q \cdot \eta_i$  は、0.55 以上、好ましくは 0.6 以上、さらに好ましくは 0.65 以上である。

実質的に、 $\alpha_q$  の取りうる値の上限は 1、 $\eta_i$  の取りうる値の上限は 0.99 であるが、蛍光体が上記条件 4. を満たしている場合に、通常  $\alpha_q$  および  $\eta_i$  が取りうる値の範囲は、それぞれ、 $0.55 \leq \alpha_q \leq 1$ 、 $0.55 \leq \eta_i \leq 0.99$  であ

る。また、蛍光体が上記条件 4. を満たしている場合、第 1 の発光体から発せられた光子によって引き起こされた素励起のうち、その後さらに光子の形成を引き起こす経緯をたどるものの割合が増加することになり、結果として蛍光体から単位時間当たりに放出される光子の数を増加させる、すなわち高い発光強度を有する発光装置を得ることができる。

一般に量子吸収効率  $\alpha_q$  を高めること自体は、サンプル内に取り込まれる励起光源の光子数を上昇させることにつながるので発光輝度が高まる期待はある。しかし実際には、例えば発光中心である  $\text{Eu}^{2+}$  等の濃度を上昇させることなどで  $\alpha_q$  の上昇を試みると、光子が最終的なフォトルミネッセンスの過程に到達する前に、そのエネルギーをサンプル結晶内のフォノンの励起に変えてしまう確率が高まり、十分な発光強度を得ることができなかった。しかしながら、励起光源の波長を特に 350 – 415 nm に選び、かつ発光装置の第 2 の発光体として量子吸収効率  $\alpha_q$  の高い蛍光体を用いると、前記非フォトルミネッセンス過程が抑制され、高発光強度の発光装置が実現されることが見出された。またここで、 $\alpha_q$  が高いことに加え、 $\alpha_q \cdot \eta_i$  の値が高い蛍光体を用いた第 2 の発光体と、350 – 415 nm の波長を持つ第 1 の発光体を組み合わせることで、さらに好ましい特性をもった発光装置が得られることも見出された。

以下に、量子吸収効率  $\alpha_q$ 、内部量子効率  $\eta_i$  を求める方法を説明する。

まず、測定対象となる粉末状などにした蛍光体サンプルを、測定精度が保たれるように、十分に表面を平滑にしてセルに詰め、積分球などがついた分光光度計に取り付ける。この分光光度計としては、例えば大塚電子株式会社製 MCPD 2000 などがある。積分球などを用いるのは、サンプルで反射した光子およびサンプルからフォトルミネッセンスで放出された光子を全て計上できるようにする、すなわち、計上されずに測定系外へ飛び去る光子をなくすためである。この分光光度計に蛍光体を励起する発光源を取り付ける。この発光源は、例えば Xe ランプ等であり、発光ピーク波長が 400 nm となるようにフィルター等を用いて調整がなされる。この 400 nm の波長ピークを持つように調整さ

れた発光源からの光を測定しようとしているサンプルに照射し、その発光スペクトルを測定する。この測定スペクトルには、実際には、励起発光光源からの光(以下では単に励起光と記す。)でフォトルミネッセンスによりサンプルから放出されたフォトンの他に、サンプルで反射された励起光の分のフォトンの寄与が重なっている。吸収効率  $\alpha_q$  は、サンプルによって吸収された励起光のフォトン数  $N_{abs}$  を励起光の全フォトン数  $N$  で割った値である。まず、後者の励起光の全フォトン数  $N$  は、次のように求める。すなわち、励起光に対してほぼ 100% の反射率  $R$  を持つ物質、例えば *Lab sphere* 製 *Spectralon* (400nm の励起光に対して 98% の反射率を持つ。)等の反射板を、測定対象として該分光光度計に取り付け、反射スペクトル  $I_{ref}(\lambda)$  を測定する。ここでこの反射スペクトル  $I_{ref}(\lambda)$  から (式 1) で求められた数値は、 $N$  に比例する。

$$\frac{1}{R} \int \lambda \cdot I_{ref}(\lambda) d\lambda \dots\dots (式1)$$

ここで、積分区間は実質的に  $I_{ref}(\lambda)$  が有意な値を持つ区間のみで行ったもので良い。図 16 に  $I_{ref}(\lambda)$  の一例を示すが、この場合は、380nm から 420nm の範囲で取れば十分である。前者の  $N_{abs}$  は (式 2) で求められる量に比例する。

$$\frac{1}{R} \int \lambda \cdot I_{ref}(\lambda) d\lambda - \int \lambda \cdot I(\lambda) d\lambda \dots\dots (式2)$$

ここで、 $I(\lambda)$  は、 $\alpha_q$  を求めようとしている対象サンプルを取り付けたときの、反射スペクトルである。(式 2) の積分範囲は (式 1) で定めた積分範囲と同じにする。このように積分範囲を限定することで、(式 2) の第二項は、対象サンプルが励起光を反射することによって生じたフォトン数に対応したもの、すなわち、対象サンプルから生ずる全フォトンのうち励起光によるフォトルミネッセンスで生じたフォトンを除いたものに対応したものになる。実際のスペクトル測定値は、一般には  $\lambda$  に関するある有限のバンド幅で区切ったデジタルデータとして得られるため、(式 1) および (式 2) の積分は、そのバンド幅に基づいた和分によって求まる。以上より、 $\alpha_q = N_{abs} / N = (式 2) / (式 1)$  と求まる。

次に、内部量子効率  $\eta_i$  を求める方法を説明する。 $\eta_i$  は、フォトルミネッセンスによって生じた光子の数  $N_{PL}$  をサンプルが吸収した光子の数  $N_{abs}$  で割った値である。

ここで、 $N_{PL}$  は、(式 3) で求められる量に比例する。

$$\int \lambda \cdot I(\lambda) d\lambda \quad \dots (式 3)$$

この時、積分区間は、サンプルからフォトルミネッセンスによって生じた光子が持つ波長域に限定する。サンプルから反射された光子の寄与を  $I(\lambda)$  から除くためである。具体的に (式 3) の積分の下限は、(式 1) の積分の上端を取り、フォトルミネッセンス由来のスペクトルを含むのに好適な範囲を上端とする。図 17 が  $I(\lambda)$  の例であるが、この場合、420 nm から 520 nm を (式 3) における積分範囲に取れば良い。以上により、 $\eta_i = (式 3) / (式 2)$  と求まる。なお、デジタルデータとなったスペクトルから積分を行うことに関しては、 $\alpha_q$  を求めた場合と同様である。

本発明において、付活剤として用いられる Eu は、2 価の Eu も 3 価の Eu も使用しうるが、両者の発光の遷移過程は異なっており、2 価の Eu の方が長波長の紫外光で励起されやすいので、2 価の Eu の方が好ましい。また、本発明における Eu 濃度とは、2 価の Eu の個数で決定される Eu 濃度であり、蛍光体中に 2 価の Eu と 3 価の Eu が共存している場合においても同様に、2 価の Eu の個数で決定される Eu 濃度である。

本発明の発光装置は、第 2 の発光体に、上記 1～4 のいずれかの条件を満たす蛍光体を含有していればよいが、発光強度のより高い発光装置を得る上で、特に 1 及び 3 の条件を満たすことが好ましい。

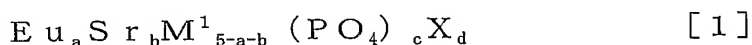
さらに、上記 1～4 のいずれかの条件を満たす限り、蛍光体を構成する材料は、特に限定されないが、結晶相を有することが好ましく、下記一般式 [1]～[4] の化学組成を有する結晶相を有するもの（以下、「一般式 [1]～[4] の結晶相」と略することがある）から選ぶのがより好ましく、中でも、一般式 [1]～[4] の蛍光体の中でも好ましいものを選択することで得ることが出来る傾向にある。蛍光体は、性能を損なわない範囲で結晶相以外の成分、例えば、光散乱物質等を

含んでいてもよく、蛍光体中に含まれる結晶相の割合は、通常 10 wt % 以上、好ましくは 50 wt % 以上、より好ましくは 80 wt % 以上である。

また、350—415 nm の光を発生する第 1 の発光体と、当該第 1 の発光体からの光の照射によって可視光を発生する第 2 の発光体とを有する発光装置において、前記第 2 の発光体が、一般式 [1] ~ [4] の結晶相を有する蛍光体を含む本発明の発光装置は、新規であり、かつ、従来の発光装置より優れた発光強度を有する。

以下、一般式 [1] ~ [4] の結晶相について、説明する。

< 態様 1 >



M<sup>1</sup> は Eu、Sr 以外の金属元素を表す。M<sup>1</sup> としては、発光強度等の面から、Ba、Mg、Ca、Zn、および Mn の合計の M<sup>1</sup> に占める割合を 70 mol % 以上とすることが好ましく、中でも Ba、Mg、および Ca の合計の M<sup>1</sup> に占める割合を 70 mol % 以上とすることが好ましく、Ba、Mg、および Ca の合計の M<sup>1</sup> に占める割合を 90 mol % 以上とすることが更に好ましく、M<sup>1</sup> のすべてを Ba、Mg、Ca、Zn、および Mn からなる群から選ばれる少なくとも一種の元素とするのがさらに好ましく、M<sup>1</sup> のすべてを Ba、Mg、および Ca からなる群から選ばれる少なくとも一種の元素とするのが最も好ましい。

M<sup>1</sup> 中の金属元素として上記以外の金属元素を結晶中に含有させる場合、その金属元素に特に制約はないが、Sr やこれら 5 種金属元素 (Ba、Mg、Ca、Zn、および Mn) と同じ価数、即ち 2 価の金属元素を含有させると、結晶構造を保持しやすいので、望ましい。2 価の金属元素及び発光中心 Eu<sup>2+</sup> の焼成時の固体内拡散による複合酸化物の結晶化を助ける意味で、1 価、3 価、4 価、5 価、又は 6 価等の金属元素を少量導入しても良い。一つの例を挙げると、Sr<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>Cl:Eu 蛍光体中の Sr<sup>2+</sup> の一部を等モルの Li<sup>+</sup> と Ga<sup>3+</sup> で電荷補償効果を保持しながら置換することができる。増感剤となりうる金属元素を少量置換してもよい。

Xは $\text{PO}_4$ 以外の一価のアニオン基を表す。このようなアニオン基としては、ハロゲンイオン、水酸イオン ( $\text{OH}^-$ ) などが挙げられる。ハロゲンイオンとしては $\text{Cl}^-$ 、 $\text{F}^-$ 、 $\text{Br}^-$ 等を挙げることができるが、好ましくは $\text{Cl}^-$ である。発光強度等の面から、Xのうちの50mol%以上、好ましくは70mol%以上、特に好ましくは90mol%以上をハロゲンイオンとすることが望ましい。Xとして、その50mol%以上をハロゲンイオンとした場合、残余のアニオン基として水酸イオン等を含んでいてもよい。最も好ましい態様においては、Xのうちの50mol%以上、特に70mol%以上、さらには90mol%以上を $\text{Cl}^-$ とする。この場合、残余の基としては、他のハロゲンイオンや水酸イオンを挙げることができる。

一般式〔1〕中のEuのモル比aは、0より大きく、 $a + b \leq 5$ となる数である。なお、 $a + b = 5$ の場合は、一般式〔1〕の結晶相は $\text{M}^1$ を含有しないこととなる。具体的には、 $0 < a < 5$ とし、通常は $a \geq 0.0001$ 、好ましくは $a \geq 0.001$ 、さらに好ましくは $a \geq 0.005$ とするが、発光強度等の面から、通常 $a \geq 0.1$ 、好ましくは $a \geq 0.2$ 、より好ましくは $a > 0.2$ 、さらに好ましくは $a \geq 0.3$ とし、特に、 $a \geq 0.4$ 、さらには $a \geq 0.45$ とするのが最も好ましい。発光中心イオンである $\text{Eu}^{2+}$ のモル比aが小さすぎると、発光強度が小さくなる傾向がある。また、あまりにaが大きいと、濃度消光と呼ばれる現象により、やはり発光強度が減少する傾向があるので、通常は $a \leq 4.8$ 、好ましくは $a \leq 3$ 、より好ましくは $a \leq 2.5$ 、特に好ましくは $a \leq 2$ 、最も好ましくは $a \leq 1.5$ とする。

また、 $a > 0.2$ 、更には $a \geq 0.3$ のものをを用いると、上記の3. 及び／または4. の条件を満たす蛍光体を有する第2の発光体よりなる発光装置を得る上で、特に好ましい。

前記一般式〔1〕中のSrのモル比bは、0以上、好ましくは0より大きく、 $a + b \leq 5$ となる数である。具体的には、 $0 \leq b < 5$ 、好ましくは $0 < b < 5$ とし、通常は $b \geq 0.01$ 、好ましくは $b \geq 0.1$ 、さらに好ましくは $b \geq 0.2$ とするが、発光強度等の面から、 $b \geq 3$ 、特に $b \geq 4$ とするのが最も好ましい。

一般に  $(\text{Sr}, \text{Ba}, \text{Ca})_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}:\text{Eu}^{2+}$  を基本的な組成とする結晶相は、 $\text{Sr}$  のモル比として広範な値をとりうるが、本発明においては、 $b < 5$  を上限とする比較的大きめの数値を採用することによって顕著に高い発光強度を得ることができる。一方、 $\text{Sr}$  のモル比が小さい場合、即ち  $b$  の値を小さめの数値、特に 0 とすることにより、原料コストを低減させることが出来るため好ましく、特に  $\text{Ca}$  を 50 mol% 以上とすることが好ましく、この場合においても比較的高い発光強度を得ることが出来る。

一般式 [1] においては、上述の  $a$ 、 $b$  の条件に加え、 $a \geq 0.1$  及び  $b \geq 3$  のどちらか一方を満足することにより、十分な発光強度を得ることができる。従って、 $a$  及び  $b$  のどちらか一方が上記式を満足すれば、必ずしも他方は上記式を満足する必要はないので、この点について  $a$  及び  $b$  の値の好ましい組み合わせを列挙すれば、(1)  $a \geq 0.1$  且つ  $b \geq 0.01$ 、(2)  $a \geq 0.1$  且つ  $b \geq 0.1$ 、(3)  $a \geq 0.1$  且つ  $b \geq 0.2$ 、(4)  $a \geq 0.2$  且つ  $b \geq 0.01$ 、(5)  $a \geq 0.2$  且つ  $b \geq 0.1$ 、(6)  $0.0001 \leq a$ 、且つ  $b \geq 3$ 、(7)  $0.001 \leq a$ 、且つ  $b \geq 3$ 、(8)  $0.005 \leq a$ 、且つ  $b \geq 3$ 、(9)  $0.0001 \leq a$ 、且つ  $b \geq 4$ 、(10)  $0.001 \leq a$ 、且つ  $b \geq 4$ 、(11)  $0.005 \leq a$ 、且つ  $b \geq 4$  等を挙げることができる。

ただし、発光強度をさらに大きくできる点で、本発明においては、 $a \geq 0.1$  及び  $b \geq 3$  の両者を満足させるのが特に好ましく、この点について  $a$  及び  $b$  の値の好ましい組み合わせを列挙すれば、(1)  $a \geq 0.1$  且つ  $b \geq 3$ 、(2)  $a \geq 0.1$  且つ  $b \geq 4$ 、(3)  $a \geq 0.2$  且つ  $b \geq 3$ 、(4)  $a \geq 0.2$  且つ  $b \geq 4$  等を挙げることができる。特に、 $a > 0.2$  及び  $b \geq 3$  の両者を満足させることにより、より発光強度を大きくすることができ、この点について  $a$  及び  $b$  の値のさらに好ましい組み合わせを列挙すれば、(1)  $a > 0.2$  且つ  $b \geq 3$ 、(2)  $a > 0.2$  且つ  $b \geq 4$ 、(3)  $a \geq 0.3$  且つ  $b \geq 3$ 、(4)  $a \geq 0.3$  且つ  $b \geq 4$ 、(5)  $a \geq 0.4$  且つ  $b \geq 3$ 、(6)  $a \geq 0.4$  且つ  $b \geq 4$ 、(7)  $a \geq 0.45$  且つ  $b \geq 3$ 、(8)  $a \geq 0.45$  且つ  $b \geq 4$  等を挙げることができる。

$c$  は、 $c \geq 2.7$ 、好ましくは  $c \geq 2.8$ 、さらに好ましくは  $c \geq 2.9$  であ

り、 $c \leq 3.3$ 、好ましくは $c \leq 3.2$ 、さらに好ましくは $c \leq 3.1$ を満足する数である。好ましい組合せとしては、 $2.7 \leq c \leq 3.3$ 、好ましくは $2.8 \leq c \leq 3.2$ 、さらに好ましくは $2.9 \leq c \leq 3.1$ である。

また、 $d$ は、 $d \geq 0.9$ 、好ましくは $d \geq 0.93$ 、さらに好ましくは $d \geq 0.95$ であり、 $d \leq 1.1$ 、好ましくは $d \leq 1.07$ 、さらに好ましくは $d \leq 1.05$ を満足する数である。好ましい組合せとしては、 $0.9 \leq d \leq 1.1$ 、好ましくは $0.93 \leq d \leq 1.07$ 、さらに好ましくは $0.95 \leq d \leq 1.05$ である。

一般式〔1〕の基本結晶  $\text{Eu}_a\text{Sr}_b\text{M}_{5-a-b}^{1+}(\text{PO}_4)_c\text{X}_d$  においては、格子欠損が多少生じていても本目的の蛍光性能に大きな影響がないので、上記  $a, b, c, d$  の不等式の範囲で使うことができる。

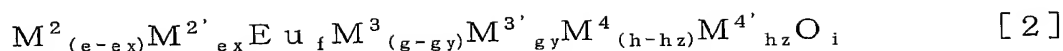
一般に  $\text{A}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$  ( $\text{A}$  はアルカリ土類金属) の結晶は、六方晶構造をとり、その空間群は  $\text{P6}_3/\text{m}$  である。

一般式〔1〕の結晶相の結晶構造は、通常上記に示した  $\text{A}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$  構造である。図1に代表的な  $\text{Sr}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$  のX線回折パターンを示す(粉末X線回折データベースより)。 $\text{Sr}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$  の  $\text{Sr}$  サイトには、 $\text{Ba}$ 、 $\text{Mg}$ 、 $\text{Ca}$ 、 $\text{Zn}$ 、 $\text{Mn}$  等の2価金属を広い組成範囲で置換させることができる。また、少量であれば、 $\text{Na}$  や  $\text{La}$  等の価数の異なる金属も置換させうる。その  $\text{Cl}$  サイトには、 $\text{F}$ 、 $\text{Br}$ 、 $\text{OH}$  等のアニオン種を置換させることができ、その構造が保たれる。本発明においては、これら置換体のうち、通常カチオン種として  $\text{Sr}$  を用いた置換体を母体とし、更にカチオンサイトに  $\text{Eu}^{2+}$  を付活剤として置換させた結晶相に対応する。

一般式〔1〕の結晶相を含有する蛍光体は、第1の発光体からの  $350-415 \text{ nm}$  の光によって励起され、非常に強い発光強度の可視光を発生する。

特に、上記3及び／又は4の条件を満たす蛍光体を含有する第2の発光体は、これに含有される蛍光体として、一般式〔1〕の蛍光体の中でも好ましいものを選択することで得ることが出来る傾向にある。

< 態様2 >



$M^2$ は、Ba、Sr、およびCaからなる群から選ばれる少なくとも1種の元素である。

$M^2$ サイトに置換するカチオン $M^{2'}$ は、一価または比較的イオン半径の大きい二価の金属元素であり、一価、又は、六配位時二価の状態では半径が0.92 Å以上の二価の金属元素（但し、Ba、Sr、Ca、Euは除く）を表し、具体的にはK、Sm、Pb、Naなどが挙げられる。なお、 $M^2$ サイト及び $M^3$ サイトにおける酸素の配位数が六なので、本発明においては、六配位時の二価の金属元素のカチオン半径を用いて、 $M^{2'}$ と $M^{3'}$ とを区別している。

発光強度等の面から、 $M^2$ と $M^{2'}$ の合計に占めるBa、Sr、およびCaの合計の割合を80m o 1%以上とすることが好ましく、 $M^2$ と $M^{2'}$ の合計に占めるBaの割合が30m o 1%以上であり、かつ、 $M^2$ と $M^{2'}$ の合計に占めるSr又はCaの割合を20m o 1%以上とすることがさらに好ましい。

$M^3$ は、MgおよびZnからなる群から選ばれる少なくとも1種の元素である。

$M^3$ サイトに置換するカチオン $M^{3'}$ は、比較的小さい二価カチオンであり、六配位時二価の状態では半径が0.92 Å未満の二価の金属元素（但し、Mg、Znは除く）を表し、具体的にはZn、Mn、V、Zrなどが挙げられる。

発光強度等の面から、 $M^3$ と $M^{3'}$ の合計に占めるMgおよびZnの合計の割合を80m o 1%以上とすることが好ましい。

$M^4$ は、Al、Ga、およびScからなる群から選ばれる少なくとも一種の元素であり、好ましくはAlである。

$M^{4'}$ は、三価の金属元素（但し、Al、Ga、Scは除く）を表し、具体的にはY、In、Luなどが挙げられる。

発光強度等の面から、元素 $M^4$ と $M^{4'}$ の合計に占めるAlの割合を80m o 1%以上とすることが好ましい。

これら2価および3価の金属元素及び発光中心 $Eu^{2+}$ の焼成時の固体内拡散による複合酸化物の結晶化を助ける目的で、 $M^{2'}$ および $M^{3'}$ として1価、3価、4価、5価、又は6価等の金属元素を、 $M^{4'}$ として1価、2価、4価、5価、又は

6 価等の金属元素を、本発明の効果を損ねない範囲で、少量含有していてもよい。一つの例を挙げると、 $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}$  蛍光体中の  $\text{Ba}^{2+}$  の一部を等モルの  $\text{Li}^{+}$  と  $\text{Ga}^{3+}$  で電荷補償効果を保持しながら置換することができる。発光波長や発光強度を調節する意味で、 $\text{Mn}$  等の増感剤となりうる金属元素を少量置換してもよい。

一般式 [2] 中の  $\text{Eu}$  のモル比  $f$  は、 $f \geq 0.11$ 、好ましくは  $f \geq 0.15$  であり、 $f \leq 0.99$ 、好ましくは  $f \leq 0.85$  を満足する数である。発光中心イオンである  $\text{Eu}^{2+}$  のモル比  $f$  が小さすぎると、発光強度が小さくなる傾向があり、一方、 $f$  が大きすぎても、濃度消光と呼ばれる現象により、やはり発光強度が減少する傾向がある。

$e$  は、 $(e + f) \geq 0.9$ 、好ましくは  $(e + f) \geq 0.95$ 、より好ましくは  $(e + f) \geq 0.98$  であり、 $(e + f) \leq 1.1$ 、好ましくは  $(e + f) \leq 1.05$ 、より好ましくは  $(e + f) \leq 1.02$  を満足する数である。

$g$  は、 $g \geq 0.9$ 、 $g \leq 1.1$ 、を満足する数である。

$h$  は、 $h \geq 9$ 、 $h \leq 11$ 、を満足する数である。

$i$  は、 $i \geq 15.3$ 、 $i \leq 18.7$ 、を満足する数である。

$x$  は、 $x \geq 0$  であり、 $x < 0.2$ 、好ましくは  $x \leq 0.1$ 、より好ましくは  $x \leq 0.05$  を満足する数である。特に好ましいのは  $x = 0$  である。

$y$  は、 $y \geq 0$  であり、 $y < 0.2$ 、好ましくは  $y \leq 0.1$ 、より好ましくは  $y \leq 0.05$  を満足する数である。特に好ましいのは  $y = 0$  である。 $x$  および  $y$  がいずれも 0 である組合せが最も好ましい。

$z$  は、 $z \geq 0$  であり、 $z < 0.2$ 、好ましくは  $z \leq 0.1$ 、より好ましくは  $z \leq 0.05$  を満足する数である。特に好ましいのは  $z = 0$  である。

前記式 [2] の基本結晶  $\text{M}^2_e\text{Eu}_f\text{M}^3_g\text{M}^4_h\text{O}_i$  においては、カチオン欠損や酸素欠損が多少生じていても本目的の蛍光性能に大きな影響がないので、上記  $(e + f)$ 、 $g$ 、 $h$ 、 $i$  の不等式の範囲で 사용할ことができる。

一般に  $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}$  の結晶は、六方晶構造をとり、その空間群は  $\text{P6}_3/\text{mmc}$  である。

一般式 [2] で表される結晶構造は、通常上記に示した  $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}$  構造である。

図 20 に代表的な  $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}$  の X 線回折パターンを示す (粉末 X 線回折データベ

ースより)。(Ba, Sr, Ca)(Mg, Zn)Al<sub>10</sub>O<sub>17</sub>において、Ba<sup>2+</sup>、Sr<sup>2+</sup>、又はCa<sup>2+</sup>は、Al<sup>3+</sup>とO<sup>2-</sup>からなるスピネルブロックにサンドイッチされた中間層に位置し、Mg<sup>2+</sup>又はZn<sup>2+</sup>は、そのAl<sup>3+</sup>を置換した位置にある。Ba<sup>2+</sup>サイトとMg<sup>2+</sup>サイトは6個の酸素配位を受けている。Ba<sup>2+</sup>サイトに対しBa、Sr、およびCa、その他の二価金属元素は広い組成範囲で互いに固溶し合える。少量であれば、このような形でBa<sup>2+</sup>サイトにBa、Sr、Ca以外の二価金属を置換しても、発光強度に悪い影響を与えないので、置換することができる。Al<sup>3+</sup>サイトに対しMgとZn、その他の金属元素は広い組成範囲で互いに固溶し合える。少量であれば、このような形でAl<sup>3+</sup>サイトにMg、Zn以外の金属元素を置換しても、発光強度に悪い影響を与えないので、置換することができる。Al<sup>3+</sup>サイトに対しGa、B等の三価金属は、固有の組成範囲で互いに固溶し合える。少量であれば、このような形でAl<sup>3+</sup>サイトにGa、B等の三価金属を置換しても、発光強度に悪い影響を与えないので、置換することができる。本発明においては、これら置換体を母体とし、Eu<sup>2+</sup>を付活剤とした物質のうち、Eu<sup>2+</sup>の量を非常に大きくした結晶相に対応する。

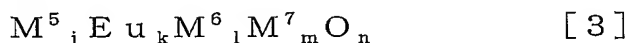
一般式〔2〕の結晶相を含有する蛍光体は、第1の発光体からの350〜415nmの光によって励起され、非常に強い発光強度の可視光を発生する。

上記1及び／または2の条件を満たす結晶相を有する蛍光体を含有する第2の発光体は、これに含有される結晶相として、一般式〔2〕の結晶相の中から選択することで得ることが出来る傾向にある。

即ち、BaMgAl<sub>10</sub>O<sub>17</sub>の結晶相は既知であり、この中のBaサイトにCa、Sr、Eu<sup>2+</sup>等の他の2価金属元素が、MgサイトにZn等の他の2価金属元素で置換しうるとは知られている。また、BaMg<sub>2</sub>Al<sub>16</sub>O<sub>27</sub>なる化学組成を有する物質にEu<sup>2+</sup>を置換させた物質も知られている。前者に関わるBa<sub>1-x</sub>Eu<sub>x</sub>MgAl<sub>10</sub>O<sub>17</sub>なる結晶相の蛍光体、および後者に関わる物質Ba<sub>1-x</sub>Eu<sub>x</sub>Mg<sub>2</sub>Al<sub>16</sub>O<sub>27</sub>は、蛍光ランプの青発光蛍光体として使用し得るものであり、Hg共鳴線254nmの短紫外線で励起され発光することを利用しているのである。これらの発光強度が非常に強いのは、EuのMgに対するモル比が0.1以下のときである。{例えば、Ba<sub>1-x</sub>Eu<sub>x</sub>Mg<sub>2</sub>Al<sub>16</sub>O<sub>27</sub>については、Pho

sphor Handbook (Ed. by S. Shionoya and W. M. Yen, CRC Press, 1999) の 418 ページに記載されており、 $Ba_{1-x}Eu_xMgAl_{10}O_{17}$  については、学位論文「アルカリ土類金属アルミン酸塩による蛍光体の開発」(久宗孝之著、2000年)の 55 ページに示唆されている。} この中で、製造工程が容易な  $Ba_{1-x}Eu_xMgAl_{10}O_{17}$  単相系について言及すれば、このような市販の  $Ba_{0.9}Eu_{0.1}MgAl_{10}O_{17}$  系に GaN 系 LED からの 350-415nm の光を照射しても、非常に強い青色発光は得られなかった。本発明者等は、 $Ba_{1-x}Eu_xMgAl_{10}O_{17}$  系において、蛍光ランプとして使用される Eu モル比=0.05~0.1 という条件でなく、Eu 濃度を 0.1 よりも大きくすると、350-415nm の光励起で、非常に強く青色発光するようになることを見出したので、本発明を完成するに至った。本発明は、上記蛍光体が、商品となっている青色発光の Eu モル比 0.05-0.1 の組成を有する  $BaMgAl_{10}O_{17}:Eu$  や黄色発光の  $Y_3Al_5O_{12}:Ce$  に比較し、特異的に 400nm 付近の光の励起によって大きな発光強度を示すことを知得したことに基づくものである。

### < 態様 3 >



$M^5$  は、Ba、Sr、および Ca からなる群から選ばれる少なくとも一種の元素を合計で 90mol% 以上、好ましくは 95mol% 以上含む金属元素を表す。中でも、 $M^5$  に該当する全ての元素が、Ba、Sr 及び Ca からなる群から選ばれた少なくとも一種であることが好ましい。その結果、より大きな発光強度を得ることができる。 $M^5$  として、Ba 及び／又は Sr を含有するのが好ましく、Ba を含有するのが特に好ましい。また、Ba を含有する場合、発光波長調節のし易さや発光強度等の点から、Sr に対する Ba のモル比は好ましくは 0.05 以上とするのが好ましい。この場合、Sr 量は 0 であってもよい（この場合は上記モル比は無限大となる）が、好ましくは Sr も含有させ、上記モル比を 100 以下とする。

$M^6$  は、Mg および Zn からなる群から選ばれる少なくとも一種の元素を合計

で 90 mol % 以上、好ましくは 95 mol % 以上含む金属元素を表す。中でも、 $M^6$  に該当する全ての元素が、Mg および Zn からなる群から選ばれた少なくとも一種であることが好ましい。その結果、より大きな発光強度を得ることができる。 $M^6$  として、Mg を含有するのが特に好ましい。

$M^7$  は、Si および Ge からなる群から選ばれる少なくとも一種の元素を合計で 90 mol % 以上、好ましくは 95 mol % 以上、より好ましくは 97 mol % 以上含む金属元素を表す。中でも、 $M^7$  に該当する全ての元素が、Si および Ge からなる群から選ばれた少なくとも一種であることが好ましい。その結果、より大きな発光強度を得ることができる。 $M^7$  として、Si を含有するのが特に好ましい。

$M^5$ 、 $M^6$ 、 $M^7$  中の金属元素として 10 mol % を上限、好ましくは 5 mol % を上限、さらに好ましくは 3 mol % を上限として上記以外の金属元素を結晶中に含有させることができる。この場合、その金属元素に特に制約はないが、それぞれ順に Ba、Mg、Si と同じ価数、即ち 2 価、2 価、4 価の金属元素を含有させると、結晶構造を保持しやすいので好ましい。2 価と 4 価の金属元素及び発光中心である  $Eu^{2+}$  の焼成時の固体内拡散による複合酸化物の結晶化を助ける意味で、1 価、3 価、5 価、又は 6 価等の金属元素を少量導入しても良い。例を挙げると、 $Ba_3MgSi_2O_8:Eu$  蛍光体中の  $Ba^{2+}$  又は  $Mg^{2+}$  の一部を等モルの  $Li^+$  と  $Ga^{2+}$  で電荷補償効果を保持しながら置換することができる。

$j$  は、 $j \geq 2.5$ 、好ましくは  $j \geq 2.7$ 、より好ましくは  $j \geq 2.8$ 、さらに好ましくは  $j \geq 2.9$  であり、 $j \leq 3.3$ 、好ましくは  $j \leq 3.2$ 、さらに好ましくは  $j \leq 3.1$  を満足する数である。

一般式 [3] 中の Eu のモル比  $k$  は、 $k \geq 0.0001$ 、好ましくは  $k \geq 0.001$ 、より好ましくは  $k \geq 0.003$  であり、 $k \leq 1.0$ 、好ましくは  $k \leq 0.5$ 、より好ましくは  $k \leq 0.3$ 、さらに好ましくは  $k \leq 0.15$ 、特に好ましくは  $k \leq 0.1$  を満足する数である。発光中心イオンである  $Eu^{2+}$  のモル比  $k$  が小さすぎると、発光強度が小さくなる傾向があり、一方、 $k$  が大きすぎても、濃度消光と呼ばれる現象により、やはり発光強度が減少する傾向がある。また、結晶

欠陥の少ない結晶相が得られ、発光強度が高くなる点で  $2.7 \leq j + k \leq 3.3$  を満たすことが好ましい。

$l$  は、 $l \geq 0.9$ 、好ましくは  $l \geq 0.93$ 、さらに好ましくは  $l \geq 0.95$  であり、また、 $l \leq 1.1$ 、好ましくは  $l \leq 1.07$ 、さらに好ましくは  $l \leq 1.05$  を満足する数である。

$m$  は、 $m \geq 1.8$ 、好ましくは  $m \geq 1.85$ 、さらに好ましくは  $m \geq 1.9$  であり、 $m \leq 2.2$ 、好ましくは  $m \leq 2.15$ 、さらに好ましくは  $m \leq 2.1$  を満足する数である。

$n$  は、 $n \geq 7.2$ 、好ましくは  $n \geq 7.4$ 、さらに好ましくは  $n \geq 7.6$ 、最も好ましくは  $n \geq 7.8$  であり、また  $n \leq 8.8$ 、好ましくは  $n \leq 8.6$ 、さらに好ましくは  $n \leq 8.4$ 、最も好ましくは  $n \leq 8.2$  を満足する数である。

$j + k$ 、 $l$ 、 $m$ 、及び  $n$  の値は、通常、概ね順に 3、1、2、及び 8 となるが、カチオン欠損や酸素欠損、あるいは格子間原子が多少生じていても蛍光性能に大きな影響がない等の理由により、上記の値を包含する許容範囲を有する。

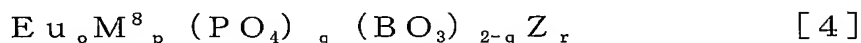
一般式 [3] で表される蛍光体の典型的な結晶構造は、 $\text{Ba}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$  構造、 $\text{Sr}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$  構造、又は  $\text{Ca}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$  構造である。 $\text{Ca}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$  構造は通常 merwinite 構造と呼ばれている。 $\text{Ba}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$  構造及び  $\text{Sr}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$  構造は、厳密には merwinite 構造でなく、その類似構造と考えられる。 $\text{Ba}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$  構造と  $\text{Sr}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$  構造とは斜方晶系であり、それらの格子定数は、通常それぞれ  $a=5.5 \text{ \AA}$ 、 $b=9.8 \text{ \AA}$ 、 $c=7.6 \text{ \AA}$ 、及び  $a=5.4 \text{ \AA}$ 、 $b=9.6 \text{ \AA}$ 、 $c=7.2 \text{ \AA}$  程度である。 $\text{Ca}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$  構造は、単斜晶系、空間群  $P2_1/a$  であり、格子定数は通常、 $a=13.254 \text{ \AA}$ 、 $b=5.293 \text{ \AA}$ 、 $c=9.328 \text{ \AA}$  程度である。図 24、25、及び 26 に、それぞれ  $\text{Ba}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$ 、 $\text{Sr}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$ 、及び  $\text{Ca}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$  の X 線回折パターンを示す (粉末 X 線回折データベースより)。これらの結晶構造においては、Ba、Sr、Ca、その他の 2 価金属はお互いが固溶し合う組成範囲が広いので、構造が近いと考えられる。一般式 [3] で表される蛍光体の結晶相は、通常  $\text{Ba}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$  構造、 $\text{Sr}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$  構造、又は  $\text{Ca}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$  構造を持つ物質に対し付活剤として  $\text{Eu}^{2+}$  を置換させたものに該当する。

なお、 $\text{Ba}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$ 、 $\text{Sr}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$  等の結晶相そのものは既知であり、

これらの内のBa、SrがEu<sup>2+</sup>等の他の2価金属元素で置換されうることも知られている。本発明は、これらのうちのBa<sub>3-x</sub>Eu<sub>x</sub>MgSi<sub>2</sub>O<sub>8</sub>やSr<sub>3-x</sub>Eu<sub>x</sub>MgSi<sub>2</sub>O<sub>8</sub>等の化学組成を含む前記一般式〔3〕の化学組成を有する結晶相を有する蛍光体が、第1の蛍光体からの350-415nmの光の照射を受けると、他の蛍光体よりも顕著に強度の高い光を発生することを見出したことに依拠するものである。上記蛍光体は、一般的な青色発光のBaMgAl<sub>10</sub>O<sub>17</sub>:Euや黄色発光のY<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>:Ceよりも圧倒的に高い強度の光を発生したのである。

一般式〔3〕の結晶相を含有する蛍光体は、第1の蛍光体からの350-415nmの光によって励起され、非常に強い発光強度の可視光を発生する。

#### <態様4>



M<sup>8</sup>は、Eu、P、B以外の一価以上の元素であればよいが、演色性と発光強度等の面から、Caを含有し、かつ、M<sup>8</sup>に占めるCaとMgの合計の割合を80mol%以上の金属元素を表す。M<sup>8</sup>は、CaとMgの合計に対するCaの割合が40mol%以上とすることがより好ましく、M<sup>8</sup>がCaとMgからなる群から選ばれた少なくとも一種の元素であり、かつCaを40mol%以上含むことがさらに好ましい。

M<sup>8</sup>としてCa、Mg以外の金属元素を結晶中に含有させる場合、その金属元素に特に制約はないが、Ca、Mgと同じ価数、即ち2価の金属元素、例えばSr、Zn、Ba、Pb、Sn、好ましくはSr、Zn、Baを含有させると、結晶構造を保持しやすいので、望ましい。これら2価の金属元素及び発光中心Eu<sup>2+</sup>の焼成時の固体内拡散による複合酸化物の結晶化を助ける意味で、M中の金属元素として1価、3価、4価、5価、又は6価等の金属元素を少量導入しても良い。一つの例を挙げると、Eu<sub>0.15</sub>Ca<sub>2.85</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>蛍光体中のCa<sup>2+</sup>の一部を等モルのLi<sup>+</sup>とGa<sup>3+</sup>で電荷補償効果を保持しながら置換することができる。発光波長や発光強度を調節する意味で、Mn等の増感剤となりうる金属元素を少量置換してもよい。

Zは $\text{PO}_4^{3-}$ 、 $\text{BO}_3^{3-}$ 以外のアニオン基であり、具体的には、水酸イオン( $\text{OH}^-$ )、金属酸化物アニオン、ハロゲンイオン等が挙げられる。金属酸化物アニオンとしては、 $\text{SiO}_4^{4-}$ 、 $\text{SiO}_3^{2-}$ 、 $\text{TiO}_3^{2-}$ 、 $\text{ZrO}_3^{2-}$ 等、ハロゲンイオンとしては、 $\text{F}^-$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Br}^-$ 、 $\text{I}^-$ 等を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

一般式〔4〕中のEuのモル比 $\circ$ は、演色性と発光強度等の面から、0.003以上、好ましくは0.015以上であり、上限としては、2.1以下、好ましくは1以下の数である。発光中心イオンである $\text{Eu}^{2+}$ のモル比 $\circ$ が小さすぎると、発光強度が小さくなる傾向があり、一方、大きすぎると、濃度消光と呼ばれる現象により、やはり発光強度が減少する傾向がある。

pは、 $2.7 \leq (\circ + p) \leq 3.3$ を満足する数である。一般式〔4〕の基本結晶 $\text{Eu}_\circ\text{M}_p^8(\text{PO}_4)_q(\text{BO}_3)_{2-q}\text{Z}_r$ においては、Zを不純物として無視した場合の基本的なカチオンの量論モル比 $(\circ + p)$ が3であるが、カチオン欠損やアニオン欠損が多少生じていても本目的の蛍光性能に大きな影響がないので、この範囲で使用するすることができる。

$\text{PO}_4$ 基のモル比qは、 $1.2 \leq q \leq 2$ を満足する数である。qは、演色性と発光強度等の面から、好ましくは1.6以上である。前記一般式〔4〕中においては、主アニオンである $\text{PO}_4$ 基と $\text{BO}_3$ 基の合計モル比は2である。 $\text{BO}_3$ 基の存在は演色性と発光強度等に大きな悪影響を与えるものではない。

$\text{PO}_4$ 基と $\text{BO}_3$ 基以外のアニオンZのモル比rは、 $0 \leq r \leq 0.1$ を満足する数である。アニオンZは、本目的の蛍光性能に与える影響が少ない量であれば含まれていてもよく、含有量は出来るだけ小さいほうが好ましく、rは好ましくは0.05以下である。

オルトリン酸塩 $\text{A}_3(\text{PO}_4)_2$ (Aはアルカリ土類金属を表す。)を結晶母体とし、 $\text{Eu}^{2+}$ で付活された物質は、通常の254nm励起蛍光体としては知られていたが、本発明は、これまで検討されていなかった、400nm付近の光の励起によって発生する発光強度と、その発光ピークの半値幅が、 $\text{A}_3(\text{PO}_4)_2$ のアルカリ土類金属Aの種類によって大きく異なり、この $\text{A}_3(\text{PO}_4)_2 : \text{Eu}^{2+}$ のうち、C

a 又は  $\text{Ca-Mg}$  複合系カチオンを A とした物質が、 $350-415\text{ nm}$  励起光の照射を受けて、非常に強く青色に発光すること、及びその演色性を大きく高める発光波長-発光強度の分布が広い、即ち半値幅が大きく、上記蛍光体が高い演色性を与えること、を知得したことに基づくものである。

本発明で使用する蛍光体は、一般式 [1] の結晶相を含む場合は  $\text{M}^1$  源、X 源、 $\text{PO}_4$  源、Sr 源の化合物及び発光中心イオン ( $\text{Eu}$ ) の元素源化合物を、一般式 [2] の結晶相を含む場合は  $\text{M}^2$  源、 $\text{M}^{2'}$  源、 $\text{M}^3$  源、 $\text{M}^{3'}$  源、 $\text{M}^4$  源、 $\text{M}^{4'}$  源の化合物及び発光中心イオン ( $\text{Eu}^{2+}$ ) の元素源化合物を、一般式 [3] の結晶相を含む場合は  $\text{M}^5$  源、 $\text{M}^6$  源、 $\text{M}^7$  源の化合物及び発光中心イオン ( $\text{Eu}^{2+}$ ) の元素源化合物を、一般式 [4] の結晶相を含む場合は  $\text{M}^8$  源、 $\text{PO}_4$  源、 $\text{BO}_3$  源、Z 源の化合物及び発光中心イオン ( $\text{Eu}^{2+}$ ) の元素源化合物を、ハンマーミル、ロールミル、ボールミル、ジェットミル等の乾式粉砕機を用いて粉砕した後、リボンブレンダー、V 型ブレンダー、ヘンシェルミキサー等の混合機により混合するか、或いは、混合した後、乾式粉砕機を用いて粉砕する乾式法、又は、水等の媒体中にこれらの化合物を加え、媒体攪拌式粉砕機等の湿式粉砕機を用いて粉砕及び混合するか、或いは、これらの化合物を乾式粉砕機により粉砕した後、水等の媒体中に加え混合することにより調製されたスラリーを、噴霧乾燥等により乾燥させる湿式法により、調製した粉砕混合物を、加熱処理して焼成することにより製造することができる。

これらの粉砕混合法の中で、特に、発光中心イオンの元素源化合物においては、少量の化合物を全体に均一に混合、分散させる必要があることから液体媒体を用いるのが好ましく、又、他の元素源化合物において全体に均一な混合が得られる面からも、後者湿式法が好ましく、又、加熱処理法としては、アルミナや石英製の坩堝やトレイ等の耐熱容器中で、通常  $700-1700^\circ\text{C}$ 、好ましくは  $900-1500^\circ\text{C}$  の温度で、大気、酸素、一酸化炭素、二酸化炭素、窒素、水素、アルゴン等の気体の単独或いは混合雰囲気下、10分～24時間、加熱することによりなされる。尚、加熱処理後、必要に応じて、洗浄、乾燥、分級処理等がなさ

れる。

尚、前記加熱雰囲気としては、発光中心イオンの元素が発光に寄与するイオン状態（価数）を得るために必要な雰囲気が選択される。本発明における2価のEu等の場合には、一酸化炭素、窒素、水素、アルゴン等の中性若しくは還元雰囲気下が好ましいが、大気、酸素等の酸化雰囲気下も条件さえ選べば可能である。

$M^1 \sim M^8$  源、 $M^{2'} \sim M^{4'}$  源、Sr 源、およびEu 源の化合物としては、 $M^1 \sim M^8$ 、 $M^{2'} \sim M^{4'}$ 、Sr、およびEuの各酸化物、水酸化物、炭酸塩、硝酸塩、硫酸塩、蔞酸塩、カルボン酸塩、ハロゲン化物、リン酸水素塩、リン酸塩等が挙げられる。

Sr 源化合物としては、具体的には、 $SrO$ 、 $Sr(OH)_2 \cdot 8H_2O$ 、 $SrCO_3$ 、 $Sr(NO_3)_2$ 、 $Sr(OCO)_2 \cdot H_2O$ 、 $Sr(OCOCH_3)_2 \cdot 0.5H_2O$ 、 $SrCl_2$  等が挙げられる。

Ba 源化合物としては、具体的には、 $BaO$ 、 $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$ 、 $BaCO_3$ 、 $Ba(NO_3)_2$ 、 $BaSO_4$ 、 $Ba(OCO)_2 \cdot 2H_2O$ 、 $Ba(OCOCH_3)_2$ 、 $BaCl_2$  等が挙げられる。

Mg 源化合物としては、具体的には、 $MgO$ 、 $Mg(OH)_2$ 、 $MgCO_3$ 、 $Mg(OH)_2 \cdot 3MgCO_3 \cdot 3H_2O$ 、 $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 、 $Mg(OCO)_2 \cdot 2H_2O$ 、 $Mg(OCOCH_3)_2 \cdot 4H_2O$ 、 $MgCl_2$  等が挙げられる。

Ca 源化合物としては、具体的には、 $CaO$ 、 $Ca(OH)_2$ 、 $CaCO_3$ 、 $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ 、 $Ca(OCO)_2 \cdot H_2O$ 、 $Ca(OCOCH_3)_2 \cdot H_2O$ 、 $CaCl_2$  等が挙げられる。

Zn 源化合物としては、 $ZnO$ 、 $Zn(OH)_2$ 、 $ZnCO_3$ 、 $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 、 $Zn(OCO)_2$ 、 $Zn(OCOCH_3)_2$ 、 $ZnCl_2$  等が挙げられる。

Mn 源化合物としては、 $MnO_2$ 、 $Mn_2O_3$ 、 $Mn_3O_4$ 、 $MnOOH$ 、 $MnCO_3$ 、 $Mn(NO_3)_2$ 、 $Mn(OCOCH_3)_2 \cdot 2H_2O$ 、 $Mn(OCOCH_3)_3 \cdot nH_2O$ 、 $MnCl_2 \cdot 4H_2O$  等が挙げられる。

$\text{Eu}^{2+}$ の元素源化合物を具体的に例示すれば、 $\text{Eu}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Eu}(\text{OCOCH}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Eu}_2(\text{OCO})_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 等が挙げられる。

$\text{PO}_4$ 源の化合物としては、 $\text{M}^1$ 、 $\text{M}^8$ 、 $\text{Eu}$ 、 $\text{NH}_4$ 等のリン酸水素塩、リン酸塩、メタリン酸塩、ピロリン酸塩、 $\text{P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{PX}_3$ 、 $\text{PX}_5$ 、 $\text{M}_2\text{PO}_4\text{X}$ 、リン酸、メタリン酸、ピロリン酸等が挙げられる。

$\text{BO}_3$ 源の化合物としては、 $\text{M}^8$ 、 $\text{Eu}$ 、 $\text{NH}_4$ 等のホウ酸塩、ホウ酸水素塩、四ホウ酸塩、八ホウ酸塩、二ホウ酸塩、五ホウ酸塩等や、ホウ酸、酸化ホウ素等が挙げられ、中でも $\text{M}^8$ 、 $\text{Eu}$ 、 $\text{NH}_4$ 等のホウ酸塩、ホウ酸水素塩や、ホウ酸、酸化ホウ素が好ましい。

X源の化合物としては、 $\text{M}^1\text{X}$ 、 $\text{NH}_4\text{X}$ 、 $\text{HX}$ 、 $\text{M}^1_2\text{PO}_4\text{X}$ 等が挙げられる。

Z源の化合物としては、 $\text{M}^8_2\text{SiO}_4$ 、 $\text{M}^8\text{SiO}_3$ 、 $\text{M}^8\text{TiO}_3$ 、 $\text{M}^8\text{ZnO}_3$ 、 $\text{M}^8\text{F}_2$ 、 $\text{M}^8\text{Cl}_2$ 、 $\text{M}^8\text{Br}_2$ 、 $\text{NH}_4\text{F}$ 、 $\text{NH}_4\text{Cl}$ 、 $\text{NH}_4\text{Br}$ 、 $\text{HF}$ 、 $\text{HCl}$ 、 $\text{HBr}$ 等が挙げられる。

これらの中から、化学組成、反応性、及び、焼成時における $\text{NO}_x$ 、 $\text{SO}_x$ 等の非発生性等を考慮して選択される。

本発明において、前記蛍光体に光を照射する第1の発光体は、波長350–415nmの光を発生する。好ましくは波長350–415nmの範囲にピーク波長を有する光を発生する発光体を使用する。発光効率の点でさらに好ましくは、波長390–410nmの範囲にピーク波長を有する光を発生する発光体を使用する。第1の発光体の具体例としては、発光ダイオード(LED)またはレーザーダイオード(LD)等を挙げることができる。消費電力が少ない点でより好ましくはレーザーダイオードである。その中で、GaN系化合物半導体を使用した、GaN系LEDやLDが好ましい。なぜなら、GaN系LEDやLDは、この領域の光を発するSiC系LED等に比し、発光出力や外部量子効率が格段に大きく、前記蛍光体と組み合わせることによって、非常に低電力で非常に明るい発光が得られるからである。例えば、20mAの電流負荷に対し、通常GaN系はSiC系の100倍以上の発光強度を有する。GaN系LEDやLDにおいては、 $\text{Al}_x\text{Ga}_y\text{N}$ 発光層、GaN発光層、または $\text{In}_x\text{Ga}_y\text{N}$ 発光層を有しているものが好まし

い。GaN系LEDにおいては、それらの中で $\text{In}_x\text{Ga}_y\text{N}$  発光層を有するものが発光強度が非常に強いので、特に好ましく、GaN系LEDにおいては、 $\text{In}_x\text{Ga}_y\text{N}$  層とGaN層の多重量子井戸構造のものが発光強度が非常に強いので、特に好ましい。なお、上記において $x+y$ の値は通常0.8～1.2の範囲の値である。GaN系LEDにおいて、これら発光層にZnやSiをドーパしたものとドーパント無しのもので発光特性を調節する上で好ましいものである。GaN系LEDはこれら発光層、p層、n層、電極、および基板を基本構成要素としたものであり、発光層をn型とp型の $\text{Al}_x\text{Ga}_y\text{N}$ 層、GaN層、または $\text{In}_x\text{Ga}_y\text{N}$ 層などでサンドイッチにしたヘテロ構造を有しているものが発光効率が高く、好ましく、さらにヘテロ構造を量子井戸構造にしたものが発光効率がさらに高く、より好ましい。

本発明においては、面発光型の発光体、特に面発光型GaN系レーザーダイオードを第1の発光体として使用することは、発光装置全体の発光効率を高めることになるので、特に好ましい。面発光型の発光体とは、膜の面方向に強い発光を有する発光体であり、面発光型GaN系レーザーダイオードにおいては、発光層等の結晶成長を制御し、かつ、反射層等をうまく工夫することにより、発光層の縁方向よりも面方向の発光を強くすることができる。面発光型のものを使用することによって、発光層の縁から発光するタイプに比べ、単位発光量あたりの発光断面積が大きくとれる結果、第2の発光体を構成する蛍光体にその光を照射する場合、同じ光量で照射面積を非常に大きくすることができ、照射効率を良くすることができるので、蛍光体からより強い発光を得ることができる。

第1の発光体として面発光型のものを使用する場合、第2の発光体を膜状とするのが好ましい。その結果、面発光型の発光体からの光は断面積が十分大きいので、第2の発光体をその断面の方向に膜状とすると、第1の発光体からの蛍光体への照射断面積が蛍光体単位量あたり大きくなるので、蛍光体からの発光の強度をより大きくすることができる。

また、第1の発光体として面発光型のものを使用し、第2の発光体として膜状のものをを用いる場合、第1の発光体の発光面に、直接膜状の第2の発光体を接触させるた形状とするのが好ましい。ここでいう接触とは、第1の発光体と第2の

発光体とが空気や気体を介さないでぴたりと接している状態をつくることを言う。その結果、第1の発光体からの光が第2の発光体の膜面で反射されて外にしみ出るといふ光量損失を避けることができるので、装置全体の発光効率を良くすることができる。

本発明の発光装置の一例における第1の発光体と第2の発光体との位置関係を示す模式的斜視図を図2に示す。図2中の1は、前記蛍光体を有する膜状の第2の発光体、2は第1の発光体としての面発光型GaN系LD、3は基板を表す。相互に接触した状態をつくるために、LD2と第2の発光体1とそれぞれ別個につくっておいてそれらの面同士を接着剤やその他の手段によって接触させても良いし、LD2の発光面上に第2の発光体をを製膜（成型）させても良い。これらの結果、LD2と第2の発光体1とを接触した状態とすることができる。

第1の発光体からの光や第2の発光体からの光は通常四方八方に向いているが、第2の発光体として用いられる蛍光体の粉を樹脂中に分散させると、光が樹脂の外に出る時にその一部が反射されるので、ある程度光の向きを揃えられる。従って、効率の良い向きに光をある程度誘導できるので、第2の発光体として、前記蛍光体の粉を樹脂中へ分散したものを使用するのが好ましい。蛍光体の粉としては、通常、平均粒径が $0.5 \sim 15 \mu\text{m}$ 程度のものが用いられる。第1の発光体の光を有効に使用できるので、平均粒径は $0.8 \sim 5 \mu\text{m}$ が好ましく、 $0.8 \sim 2 \mu\text{m}$ がより好ましい。

また、蛍光体を樹脂中に分散させると、第1の発光体からの光の第2の発光体への全照射面積が大きくなるので、第2の発光体からの発光強度を大きくすることができるという利点も有する。この場合に使用できる樹脂としては、エポキシ樹脂、ポリビニル系樹脂、ポリエチレン系樹脂、ポリプロピレン系樹脂、ポリエステル系樹脂等各種のものが挙げられるが、蛍光体粉の分散性が良い点で好ましくはエポキシ樹脂である。蛍光体の粉を樹脂中に分散させる場合、蛍光体の粉と樹脂の全体に対するその粉の重量比は、通常10～95%、好ましくは20～90%、さらに好ましくは30～80%である。蛍光体が多すぎると粉の凝集により発光効率が低下することがあり、少なすぎると今度は樹脂による光の吸収や散乱のため発光効率

が低下することがある。

本発明の発光装置は、第1の発光体からの光、第2の発光体からの光を混合して発光装置からの取り出し光を白色にすることができる。この時、必要に応じてカラーフィルター等を用いても良い。取り出し光を白色光にすることで、発光装置によって照射される物体の演色性が高くなる。これは特に本発光装置を照明用途に応用する際において重要である。

本発明の発光装置は、波長変換材料としての前記蛍光体と、350-415 nmの光を発生する発光素子とから構成されてなり、前記蛍光体が発光素子の発する350-415 nmの光を吸収して、使用環境によらず演色性が良く、かつ、高強度の可視光を発生させることのできる発光装置であり、バックライト光源、信号機などの発光源、又、カラー液晶ディスプレイ等の画像表示装置や面発光等の照明装置等の光源に適している。

本発明の発光装置を図面に基づいて説明すると、図3は、第1の発光体(350-415 nm発光体)と第2の発光体とを有する発光装置の一実施例を示す模式的断面図であり、4は発光装置、5はマウントリード、6はインナーリード、7は第1の発光体(350-415 nmの発光体)、8は第2の発光体としての蛍光体含有樹脂部、9は導電性ワイヤー、10はモールド部材である。

本発明の一例である発光装置は、図3に示されるように、一般的な砲弾型の形態をなし、マウントリード5の上部カップ内には、Ga N系発光ダイオード等からなる第1の発光体(350-415 nm発光体)7が、その上に、蛍光体をエポキシ樹脂やアクリル樹脂等のバインダーに混合、分散させ、カップ内に流し込むことにより第2の発光体として形成された蛍光体含有樹脂部8で被覆されることにより固定されている。一方、第1の発光体7とマウントリード5、及び第1の発光体7とインナーリード6は、それぞれ導電性ワイヤー9で導通されており、これら全体がエポキシ樹脂等によるモールド部材10で被覆、保護されてなる。

又、この発光素子1を組み込んだ面発光照明装置98は、図9に示されるように、内面を白色の平滑面等の光不透過性とした方形の保持ケース910の底面に、多数の発光装置91を、その外側に発光素子91の駆動のための電源及び回路等

(図示せず。)を設けて配置し、保持ケース 910 の蓋部に相当する箇所に、乳白色としたアクリル板等の拡散板 99 を発光の均一化のために固定してなる。

そして、面発光照明装置 98 を駆動して、発光素子 91 の第 1 の発光体に電圧を印加することにより 350-415 nm の光を発光させ、その発光の一部を、第 2 の発光体としての蛍光体含有樹脂部における前記蛍光体が吸収し、可視光を発光し、一方、蛍光体に吸収されなかった青色光等との混色により演色性の高い発光が得られ、この光が拡散板 99 を透過して、図面上方に出射され、保持ケース 910 の拡散板 99 面内において均一な明るさの照明光が得られることとなる。

### <実施例>

以下、本発明を実施例によりさらに具体的に説明するが、本発明はその要旨を越えない限り以下の実施例に限定されるものではない。なお、実施例 1-10、12-17、比較例 1、2 において、相対発光強度 (i) は、比較例 1 の蛍光体の発光強度を 100 とした時の発光強度の大きさを表す。実施例 19-23、比較例 3 において、相対発光強度 (i) は、比較例 3 の蛍光体の、400 nm 励起および 254 nm 励起それぞれでの発光強度を 1 とした時の発光強度の大きさを表す。実施例 25-35、比較例 4、5 において、相対発光強度 (i) は、比較例 4 の蛍光体の発光強度を 100 とした時の発光強度の大きさを表す。実施例 37-44、比較例 6 において、相対積分強度は、比較例 6 の蛍光体の積分強度を 1 とした時の積分強度の大きさを表し、実施例 37-41、45-47 において、相対発光強度 (i) は、実施例 40 の蛍光体の、400 nm 励起および 254 nm 励起それぞれでの発光強度を 100 とした時の発光強度の大きさを表す。

#### 実施例 1

$\text{SrHPO}_4$ ; 0.1055 モル、 $\text{SrCO}_3$ ; 0.0352 モル、 $\text{SrCl}_2$ ; 0.0176 モル、および  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ; 0.0088 モルを純水と共に、アルミナ製容器及びビーズの湿式ボールミル中で粉碎、混合し、乾燥後、ナイロンメッシュを通過させた後、得られた粉碎混合物をアルミナ製坩堝中で、4%の水素を含む

窒素ガス流下、1200℃で2時間、加熱することにより焼成し、引き続いて、水洗浄、乾燥、及び分級処理を行うことにより蛍光体  $\text{Sr}_{4.5}\text{Eu}_{0.5}(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$  を製造した。

図4に、この蛍光体のX線回折パターンを示す。図4のピークパターンは図1の  $\text{Sr}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$  のそれと結晶構造的に一致していることがわかる。

図5に、GaN系発光ダイオードの紫外光領域の主波長である400nmでこの蛍光体を励起したときの発光スペクトルを示す。

表-1に、GaN系発光ダイオードの紫外光領域の主波長である400nmでこの蛍光体を励起したときの発光ピークの波長、相対発光強度(i)、及び、反射率98%の反射板を用いて測定した、蛍光体の量子吸収効率 $\alpha_q$ 、蛍光体の量子吸収効率 $\alpha_q$ と内部量子効率 $\eta_i$ の積 $\alpha_q \cdot \eta_i$ を示す。

また、 $\text{Sr}_{(5-x)}\text{Eu}_x(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$  に関し、六方晶の格子定数を  $a=9.859\text{Å}$ 、 $b=9.859\text{Å}$ 、 $c=7.206\text{Å}$  として計算した単位格子の体積と  $x$  から、結晶母体体積あたりのEuの個数の値を求め、この値の逆数を1/3乗してEu-Eu間平均距離を計算したところ、 $\text{Sr}_{4.5}\text{Eu}_{0.5}(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$  におけるEu-Eu間平均距離は、8.5Åであった。

## 実施例2

仕込み原料を、 $\text{SrHPO}_4$ ; 0.1055モル、 $\text{SrCO}_3$ ; 0.0176モル、 $\text{SrCl}_2$ ; 0.0176モル、および $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ; 0.0176モルと変えた以外は、実施例1と同様にして蛍光体  $\text{Sr}_4\text{Eu}_1(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$  を製造した。

図6に、この蛍光体のX線回折パターンを示す。図6のピークパターンは図1の  $\text{Sr}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$  のそれと結晶構造的に一致していることがわかる。

GaN系発光ダイオードの紫外光領域の主波長である400nmでこの蛍光体を励起し、発光スペクトルを測定した。表-1にその発光ピークの波長、相対発光強度(i)、蛍光体の量子吸収効率 $\alpha_q$ 、及び、反射率98%の反射板を用いて測定した、蛍光体の量子吸収効率 $\alpha_q$ と内部量子効率 $\eta_i$ の積 $\alpha_q \cdot \eta_i$ を示す。

また、Eu-Eu間平均距離は、6.7Åであった。

### 実施例 3

仕込み原料を、 $\text{SrHPO}_4$ ; 0.1055 モル、 $\text{SrCl}_2$ ; 0.0176 モル、および  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ; 0.0264 モルと変えた以外は、実施例 1 と同様にして蛍光体  $\text{Sr}_{3.5}\text{Eu}_{1.5}(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$  を製造した。

図 7 に、この蛍光体の X 線回折パターンを示す。図 7 のピークパターンは図 1 の  $\text{Sr}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$  のそれと結晶構造的に一致していることがわかる。

GaN 系発光ダイオードの紫外光領域の主波長である 400 nm でこの蛍光体を励起し、発光スペクトルを測定した。表 1 にその発光ピークの波長、相対発光強度 (i)、及び、反射率 98% の反射板を用いて測定した、蛍光体の量子吸収効率  $\alpha_q$ 、蛍光体の量子吸収効率  $\alpha_q$  と内部量子効率  $\eta_i$  の積  $\alpha_q \cdot \eta_i$  を示す。

また、Eu-Eu 間平均距離は、5.9 Å であった。

### 実施例 4

仕込み原料を、 $\text{SrHPO}_4$ ; 0.0879 モル、 $\text{SrCl}_2$ ; 0.0176 モル、 $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ; 0.0352、および  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ ; 0.0176 モルと変えた以外は、実施例 1 と同様にして蛍光体  $\text{Sr}_3\text{Eu}_2(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$  を製造した。

図 8 に、この蛍光体の X 線回折パターンを示す。図 8 のピークパターンは図 1 の  $\text{Sr}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$  のそれと結晶構造的に一致していることがわかる。

GaN 系発光ダイオードの紫外光領域の主波長である 400 nm でこの蛍光体を励起し、発光スペクトルを測定した。表 1 にその発光ピークの波長と相対発光強度 (i) を示す。

また、Eu-Eu 間平均距離は、5.3 Å であった。

### 実施例 5

仕込み原料を、 $\text{SrHPO}_4$ ; 0.1055 モル、 $\text{SrCO}_3$ ; 0.0484 モル、 $\text{SrCl}_2$ ; 0.0176 モル、 $\text{CaCO}_3$ ; 0.00176 モル、塩基性炭酸マグネシウム (Mg のモル数 0.00088 モル)、および  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ; 0.00088 モルと変えた以外は、実施例 1 と同様にして蛍光体

$\text{Sr}_{4.875}\text{Ca}_{0.05}\text{Mg}_{0.025}\text{Eu}_{0.05}(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$  を製造した。

図 10 に、この蛍光体の X 線回折パターンを示す。図 10 のピークパターンは図 1 の  $\text{Sr}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$  のそれと結晶構造的に一致していることがわかる。GaN 系発光ダイオードの紫外光領域の主波長である 400 nm でこの蛍光体を励起し、発光スペクトルを測定した。表 1 にその発光ピークの波長と相対発光強度 (i)、及び、反射率 98% の反射板を用いて測定した、蛍光体の量子吸収効率  $\alpha_q$ 、蛍光体の量子吸収効率  $\alpha_q$  と内部量子効率  $\eta_i$  の積  $\alpha_q \cdot \eta_i$  を示す。

また、Eu-Eu 間平均距離は、18.2 Å であった。

#### 実施例 6

仕込み原料を、 $\text{SrHPO}_4$ ; 0.1055 モル、 $\text{SrCO}_3$ ; 0.0396 モル、 $\text{BaCO}_3$ ; 0.00879 モル、塩基性炭酸マグネシウム (Mg のモル数 0.00264 モル)、 $\text{BaCl}_2$ ; 0.0176 モル、および  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ; 0.00088 モル と変えた以外は、実施例 1 と同様にして蛍光体  $\text{Sr}_{4.125}\text{Ba}_{0.75}\text{Mg}_{0.075}\text{Eu}_{0.05}(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$  を製造した。

図 11 に、この蛍光体の X 線回折パターンを示す。図 11 のピークパターンは図 1 の  $\text{Sr}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$  のそれと結晶構造的に一致していることがわかる。GaN 系発光ダイオードの紫外光領域の主波長である 400 nm でこの蛍光体を励起し、発光スペクトルを測定した。表 1 にその発光ピークの波長と相対発光強度 (i) を示す。

また、Eu-Eu 間平均距離は、18.2 Å であった。

#### 実施例 7

仕込み原料を、 $\text{SrHPO}_4$ ; 0.0527 モル、 $\text{SrCl}_2$ ; 0.0176 モル、 $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ; 0.0527、および  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ ; 0.0527 モル と変えた以外は、実施例 1 と同様にして蛍光体  $\text{Sr}_2\text{Eu}_3(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$  を製造した。

図 12 に、この蛍光体の X 線回折パターンを示す。図 12 のピークパターンは図 1 の  $\text{Sr}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$  のそれと結晶構造的に一致していることがわかる。

GaN系発光ダイオードの紫外光領域の主波長である400nmでこの蛍光体を励起し、発光スペクトルを測定した。表-1にその発光ピークの波長、相対発光強度(i)、及び、反射率98%の反射板を用いて測定した、蛍光体の量子吸収効率 $\alpha_q$ 、蛍光体の量子吸収効率 $\alpha_q$ と内部量子効率 $\eta_i$ の積 $\alpha_q \cdot \eta_i$ を示す。

また、Eu-Eu間平均距離は、4.7Åであった。

#### 実施例8

仕込み原料を、SrCl<sub>2</sub>; 0.0176モル、Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 0.0791、および(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>; 0.1055モルと変えた以外は、実施例1と同様にして蛍光体Sr<sub>0.5</sub>Eu<sub>4.5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>Clを製造した。

図13に、この蛍光体のX線回折パターンを示す。図13のピークパターンは図1のSr<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>Clのそれと結晶構造的に一致していることがわかる。

GaN系発光ダイオードの紫外光領域の主波長である400nmでこの蛍光体を励起し、発光スペクトルを測定した。表-1にその発光ピークの波長、相対発光強度(i)、及び、反射率98%の反射板を用いて測定した、蛍光体の量子吸収効率 $\alpha_q$ 、蛍光体の量子吸収効率 $\alpha_q$ と内部量子効率 $\eta_i$ の積 $\alpha_q \cdot \eta_i$ を示す。

また、Eu-Eu間平均距離は、4.1Åであった。

#### 実施例9

仕込み原料を、SrHPO<sub>4</sub>; 0.1055モル、SrCO<sub>3</sub>; 0.0302モル、CaCO<sub>3</sub>; 0.0199モル、塩基性炭酸マグネシウム(Mgのモル数0.00088モル)、BaCl<sub>2</sub>; 0.0176モル、およびEu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 0.00088モルと変えた以外は、実施例1と同様にして蛍光体Sr<sub>3.86</sub>Ba<sub>0.5</sub>Ca<sub>0.565</sub>Mg<sub>0.025</sub>Eu<sub>0.05</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>Clを製造した。

図14に、この蛍光体のX線回折パターンを示す。図14のピークパターンは図1のSr<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>Clのそれと結晶構造的に一致していることがわかる。

GaN系発光ダイオードの紫外光領域の主波長である400nmでこの蛍光体を励起し、発光スペクトルを測定した。表-1にその発光ピークの波長と相対発

光強度 (i) を示す。

また、Eu-Eu 間平均距離は、18.2 Åであった。

#### 実施例 10

仕込み原料を、 $\text{SrHPO}_4$ ; 0.1055モル、 $\text{SrCO}_3$ ; 0.0121モル、 $\text{BaCO}_3$ ; 0.0204モル、 $\text{CaCO}_3$ ; 0.0176モル、塩基性炭酸マグネシウム (Mg のモル数 0.00088モル)、 $\text{BaCl}_2$ ; 0.0176モル、および  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ; 0.00088モルと変えた以外は、実施例 1 と同様にして蛍光体  $\text{Sr}_{3.345}\text{Ba}_{1.08}\text{Ca}_{0.5}\text{Mg}_{0.025}\text{Eu}_{0.05}(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$  を製造した。

図 15 に、この蛍光体の X 線回折パターンを示す。図 15 のピークパターンは図 1 の  $\text{Sr}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$  のそれと結晶構造的に一致していることがわかる。

GaN 系発光ダイオードの紫外光領域の主波長である 400 nm でこの蛍光体を励起し、発光スペクトルを測定した。表 1 にその発光ピークの波長と相対発光強度 (i) を示す。

また、Eu-Eu 間平均距離は、18.2 Åであった。

#### 比較例 1

$\text{BaCO}_3$ ; 0.0103モル、塩基性炭酸マグネシウム (Mg のモル数 0.0103モル)、及び  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ; 0.0570モル、並びに発光中心イオンの元素源化合物として  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ; 0.00057モルを純水と共に、アルミナ製容器及びビーズの湿式ボールミル中で粉碎、混合し、乾燥後、ナイロンメッシュを通過させた後、得られた粉碎混合物をアルミナ製坩堝中で、4%の水素を含む窒素ガス流下、1500℃で2時間、加熱することにより焼成し、引き続いて、水洗浄、乾燥、及び分級処理を行うことにより青色発光の蛍光体  $\text{Ba}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}$  を製造した。

図 5 に、GaN 系発光ダイオードの紫外光領域の主波長である 400 nm でこの蛍光体を励起したときの発光スペクトルを示し、実施例 1 と比較例 1 の青色発光蛍光体の性能を比較した。

表－１にGaN系発光ダイオードの紫外光領域の主波長である400nmでこの蛍光体を励起したときの発光ピークの波長と相対発光強度(i)を示す。400nm励起による実施例1の蛍光体の発光強度が比較例1の蛍光体のその5.1倍もあることがわかる。

#### 比較例2

仕込み原料を、 $\text{SrHPO}_4$ ; 0.0897モル、 $\text{BaCO}_3$ ; 0.0325モル、 $\text{CaCO}_3$ ; 0.0176モル、塩基性炭酸マグネシウム(Mgのモル数0.00088モル)、 $\text{BaCl}_2$ ; 0.0176モル、 $\text{BaHPO}_4$ ; 0.0158モル、および $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ; 0.00088モルと変えた以外は、実施例1と同様にして蛍光体 $\text{Sr}_{2.55}\text{Ba}_{1.875}\text{Ca}_{0.5}\text{Mg}_{0.025}\text{Eu}_{0.05}(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$ を製造した。

図5に、GaN系発光ダイオードの紫外光領域の主波長である400nmでこの蛍光体を励起したときの発光スペクトルを示し、実施例1と比較例2の青色発光蛍光体の性能を比較した。

表－１にGaN系発光ダイオードの紫外光領域の主波長である400nmでこの蛍光体を励起したときの発光ピークの波長と相対発光強度(i)を示す。400nm励起による実施例1の蛍光体の発光強度が比較例2の蛍光体のその5.1倍もあることがわかる。

表1

	蛍光体の化学組成	400nm励起での発 光ピーク波長(nm)	400nm励起下におけ る相対発光強度(i)	$\alpha_q$	$\alpha_q \cdot \eta_i$
実施例1	$\text{Sr}_{4.5}\text{Eu}_{0.5}(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$	446	507	0.919	0.677
実施例2	$\text{Sr}_4\text{Eu}_1(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$	447	492	0.954	0.602
実施例3	$\text{Sr}_{3.5}\text{Eu}_{1.5}(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$	449	419	0.967	0.482
実施例4	$\text{Sr}_3\text{Eu}_2(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$	449	341	0.975	0.367
実施例5	$\text{Sr}_{4.875}\text{Ca}_{0.05}\text{Mg}_{0.025}\text{Eu}_{0.05}(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$	445	323	0.782	0.506
実施例6	$\text{Sr}_{4.125}\text{Ba}_{0.75}\text{Mg}_{0.075}\text{Eu}_{0.05}(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$	445	290	—	—
実施例7	$\text{Sr}_2\text{Eu}_3(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$	451	265	0.978	0.251
実施例8	$\text{Sr}_{0.5}\text{Eu}_{4.5}(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$	453	196	0.998	0.150
実施例9	$\text{Sr}_{3.86}\text{Ba}_{0.5}\text{Ca}_{0.565}\text{Mg}_{0.025}\text{Eu}_{0.05}(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$	446	201	—	—
実施例10	$\text{Sr}_{3.345}\text{Ba}_{1.08}\text{Ca}_{0.5}\text{Mg}_{0.025}\text{Eu}_{0.05}(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$	446	159	—	—
比較例1	$\text{Ba}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}$	450	100	—	—
比較例2	$\text{Sr}_{2.55}\text{Ba}_{1.875}\text{Ca}_{0.5}\text{Mg}_{0.025}\text{Eu}_{0.05}(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$	449	99	—	—

## 実施例 1 1

$\text{SrHPO}_4$ 、 $\text{SrCl}_2$ 、 $\text{Eu}_2\text{O}_3$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  の配合量を変化させた他は、実施例 1 と同様にして、 $x$  の値が 0.05～5 の範囲の蛍光体  $\text{Sr}_{(5-x)}\text{Eu}_x(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$  を製造した。得られた蛍光体に 254 nm 及び 400 nm の光線を照射し、発光スペクトルを測定した。

図 1 8 に  $x$  と、254nm 及び 400nm 励起下での発光強度との値の関係を示す。

ここでの相対発光強度 (ii) は、254nm 及び 400nm における最大発光強度をそれぞれ 1 としたときの、濃度  $x$  での発光強度を示す。

図 1 8 より、400nm と 254nm 励起下の最大発光強度の Eu 濃度 (モル数)  $x$  は、それぞれ 0.5 と、0.05 以下の数値であり、前者が後者より大きくなっていることがわかる。また、実施例 1～4、7、8 の Eu 濃度はいずれも、254nm 励起下の最大発光強度の Eu 濃度 ( $\leq 0.05$ ) の 1.1 倍以上となっており、400nm 励起下の最大発光強度の Eu 濃度 (0.5) の 0.5 倍～9 倍の範囲にあることがわかる。

## 実施例 1 2

塩化カルシウム 2 水和物 ; 0.01382 モル、塩化ユーロピウム 6 水和物 ; 0.00028 モルを秤取り 20 ml の水に溶解させた。この水溶液に 85 % リン酸をリン酸として 0.00846 モル添加し、混合溶液を磁性皿に移し全溶液量を 30～40 ml にした。この溶液を、攪拌下、加熱、乾燥させた。乾燥後の固体を回収し、メノウ乳鉢で粉碎した。この粉碎品の一部をアルミナ製坩堝に移し、4 % の水素を含む窒素ガス流下、1000 °C で 2 時間焼成し、蛍光体  $\text{Ca}_{4.9}\text{Eu}_{0.1}(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$  を製造した。

表 2 に G a N 系発光ダイオードの紫外光領域の主波長である 400 nm でこの蛍光体を励起したときの発光ピークの波長と相対発光強度 (i) を示す。

また、 $\text{Ca}_{(5-x)}\text{Eu}_x(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$  に関し、六方晶の格子定数を  $a=9.54 \text{ \AA}$ 、 $b=9.54 \text{ \AA}$ 、 $c=6.86 \text{ \AA}$  として計算した単位格子の体積と  $x$  から、結晶母体体積あたりの Eu の個数の値を求め、この値の逆数を 1/3 乗して Eu-Eu 間平均距離を計算したところ、 $\text{Ca}_{4.9}\text{Eu}_{0.1}(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$  における Eu-Eu 間平均距離は、13.9 Å であった。

## 実施例 1 3

塩化カルシウム 2 水和物；0.01325 モル、塩化ユーロピウム 6 水和物；0.00055 モルを秤取り 20 ml の水に溶解させた。この水溶液に 85 % リン酸をリン酸として 0.00828 モル添加し、混合溶液を磁性皿に移し全溶液量を 30 ~ 40 ml にした。この溶液を、攪拌下、加熱、乾燥させた。以下、実施例 1 2 と同様にして蛍光体  $\text{Ca}_{4.8}\text{Eu}_{0.2}(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$  を製造した。

表-2 に G a N 系発光ダイオードの紫外光領域の主波長である 400 nm でこの蛍光体を励起したときの発光ピークの波長と相対発光強度 (i) を示す。

また、Eu-Eu 間平均距離は、11.1 Åであった。

## 実施例 1 4

塩化カルシウム 2 水和物；0.0122 モル、塩化ユーロピウム 6 水和物；0.00106 モルを秤取り 20 ml の水に溶解させた。この水溶液に 85 % リン酸をリン酸として 0.00796 モル添加し、混合溶液を磁性皿に移し全溶液量を 30 ~ 40 ml にした。更に 35 % 塩酸水溶液 50 マイクロリットルを滴下し、攪拌下、加熱、乾燥させた。以下、実施例 1 2 と同様にして蛍光体  $\text{Ca}_{4.6}\text{Eu}_{0.4}(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$  を製造した。

表-2 に G a N 系発光ダイオードの紫外光領域の主波長である 400 nm でこの蛍光体を励起したときの発光ピークの波長と相対発光強度 (i) を示す。

また、Eu-Eu 間平均距離は、8.8 Åであった。

## 実施例 1 5

塩化カルシウム 2 水和物；0.0117 モル、塩化ユーロピウム 6 水和物；0.0013 モルを秤取り 20 ml の水に溶解させた。この水溶液に 85 % リン酸をリン酸として 0.0078 モル添加し、混合溶液を磁性皿に移し全溶液量を 30 ~ 40 ml にした。更に 35 % 塩酸水溶液 50 マイクロリットルを滴下し、攪拌下、加熱、乾燥させた。以下、実施例 1 2 と同様にして蛍光体  $\text{Ca}_{4.5}\text{Eu}_{0.5}(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$

を製造した。

表－２にG a N系発光ダイオードの紫外光領域の主波長である400nmでこの蛍光体を励起したときの発光ピークの波長と相対発光強度（i）を示す。

また、Eu-Eu 間平均距離は、8.2 Åであった。

#### 実施例 16

塩化カルシウム2水和物；0.01054モル、硝酸ユーロピウム6水和物；0.00186モルを秤取り20mlの水に溶解させた。この水溶液に85%リン酸をリン酸として0.00744モル添加し、混合溶液を磁性皿に移し全溶液量を30～40mlにした。更に35%塩酸水溶液100マイクロリットルを滴下し、攪拌下、加熱、乾燥させた。以下、実施例12と同様にして蛍光体 $\text{Ca}_{4.25}\text{Eu}_{0.75}(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$ を製造した。この蛍光体のX線回折パターンは、 $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$ のそれと結晶構造的に一致していることがわかった。

表－２にG a N系発光ダイオードの紫外光領域の主波長である400nmでこの蛍光体を励起したときの発光ピークの波長と相対発光強度（i）を示す。

また、Eu-Eu 間平均距離は、7.1 Åであった。

#### 実施例 17

塩化カルシウム2水和物；0.00948モル、硝酸ユーロピウム6水和物；0.00237モルを秤取り20mlの水に溶解させた。この水溶液に85%リン酸をリン酸として0.00711モル添加し、混合溶液を磁性皿に移し全溶液量を30～40mlにした。更に35%塩酸水溶液150マイクロリットルを滴下し、攪拌下、加熱、乾燥させた。以下、実施例12と同様にして蛍光体 $\text{Ca}_4\text{Eu}_1(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$ を製造した。

表－２にG a N系発光ダイオードの紫外光領域の主波長である400nmでこの蛍光体を励起したときの発光ピークの波長と相対発光強度（i）を示す。

また、Eu-Eu 間平均距離は、6.5 Åであった。

表2

	蛍光体の化学組成	400nm励起での発 光ピーク波長(nm)	400nm励起下におけ る相対発光強度(i)
実施例12	$\text{Ca}_{4.9}\text{Eu}_{0.1}(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$	456	305
実施例13	$\text{Ca}_{4.8}\text{Eu}_{0.2}(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$	457	312
実施例14	$\text{Ca}_{4.6}\text{Eu}_{0.4}(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$	459	356
実施例15	$\text{Ca}_{4.5}\text{Eu}_{0.5}(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$	460	334
実施例16	$\text{Ca}_{4.25}\text{Eu}_{0.75}(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$	462	400
実施例17	$\text{Ca}_4\text{Eu}_1(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$	463	315

## 実施例 1 8

塩化カルシウム 2 水和物 ; 0. 0 0 9 4 8 モル、硝酸ユーロピウム 6 水和物 ; 0. 0 0 2 3 7 モルを秤取り 2 0 m l の水に溶解させた。この水溶液に 8 5 % リン酸をリン酸として塩化カルシウム、硝酸ユーロピウム、塩化ユーロピウム、リン酸、塩酸の配合量を変化させた他は、実施例 1 2 と同様にして、 $x$  の値が 0.01 ~1.25 の範囲の蛍光体  $\text{Ca}_{(5-x)}\text{Eu}_x(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$  を製造した。得られた蛍光体に 2 5 4 n m 及び 4 0 0 n m の光線を照射し、発光スペクトルを測定した。

図 1 9 に  $x$  と、254nm 及び 400nm 励起下での発光強度との値の関係を示す。

ここでの相対発光強度 (ii) は、254nm 及び 400nm における最大発光強度をそれぞれ 1 としたときの、濃度  $x$  での発光強度を示す。

図 1 9 より、400nm と 254nm 励起下の最大発光強度の Eu 濃度 (モル数)  $x$  は、それぞれ 0.75 と 0.05 であり、前者が後者より大きくなっていることがわかる。また、実施例 1 4 ~ 1 7 の Eu 濃度はいずれも、254nm 励起下の最大発光強度の Eu 濃度 ( $\leq 0.05$ ) の 1.1 倍以上となっており、400nm 励起下の最大発光強度の Eu 濃度 (0.5) の 0.5 倍 ~ 9 倍の範囲にあることがわかる。

## 実施例 1 9

$\text{BaCO}_3$  ; 0. 0 0 7 9 8 モル、塩基性炭酸マグネシウム (Mg として、0. 0 1 1 4 モル)、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  ; 0. 0 5 7 0 モル、および  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  ; 0. 0 0 1 7 1 モルを純水と共に、アルミナ製容器及びビーズの湿式ボールミル中で粉碎、混合し、乾燥後、ナイロンメッシュを通過させた後、得られた粉碎混合物をアルミナ製坩堝中で、4 % の水素を含む窒素ガス流下、1 6 0 0 °C で 2 時間、加熱することにより焼成し、引き続いて、水洗浄、乾燥、及び分級処理を行うことにより青色発光の蛍光体  $\text{Ba}_{0.7}\text{Eu}_{0.3}\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}$  を製造した。

G a N 系発光ダイオードの紫外光領域の主波長である 4 0 0 n m、及び一般の蛍光灯に使用される低圧水銀灯の主波長である 2 5 4 n m でこの蛍光体を励起させ、発光スペクトルを測定した。表 1 に、4 0 0 n m 励起における発光ピークの波長と、4 0 0 n m 励起及び 2 5 4 n m 励起における相対発光強度 (i) を示し

た。

また、 $Ba_{(1-x)}Eu_xMgAl_{10}O_{17}$ に関し、六方晶の格子定数を  $a=5.628\text{Å}$ 、 $b=5.628\text{Å}$ 、 $c=22.66\text{Å}$ として計算した単位格子の体積と  $x$  から、結晶母体体積あたりの  $Eu$  の個数の値を求め、この値の逆数を  $1/3$  乗して  $Eu-Eu$  間平均距離を計算したところ、 $Ba_{0.7}Eu_{0.3}MgAl_{10}O_{17}$ における  $Eu-Eu$  間平均距離は、 $10.1\text{Å}$ であった。

## 実施例 20

仕込み原料を、 $BaCO_3$ ;  $0.00570$  モル、塩基性炭酸マグネシウム ( $Mg$  のモル数  $0.0114$  モル)、 $\gamma-Al_2O_3$ ;  $0.0570$  モル、および  $Eu_2O_3$ ;  $0.00285$  モルと変えた以外は、実施例 19 と同様にして蛍光体  $Ba_{0.5}Eu_{0.5}MgAl_{10}O_{17}$  を製造した。

図 21 にこの蛍光体の X 線回折パターンを示す。図 21 のピークパターンは図 20 の  $BaMgAl_{10}O_{17}$  のそれと結晶構造的に一致していることがわかる。

GaN 系発光ダイオードの紫外光領域の主波長である  $400\text{nm}$ 、及び一般の蛍光灯に使用される低圧水銀灯の主波長である  $254\text{nm}$  でこの蛍光体を励起させ、発光スペクトルを測定した。表-3 に、 $400\text{nm}$  励起における発光ピークの波長と、 $400\text{nm}$  励起及び  $254\text{nm}$  励起における相対発光強度( $i$ )を示す。

また、 $Eu-Eu$  間平均距離は、 $8.5\text{Å}$ であった。

## 実施例 21

仕込み原料を、 $BaCO_3$ ;  $0.00912$  モル、塩基性炭酸マグネシウム ( $Mg$  のモル数  $0.0114$  モル)、 $\gamma-Al_2O_3$ ;  $0.0570$  モル、および  $Eu_2O_3$ ;  $0.00114$  モルと変えた以外は、実施例 19 と同様にして蛍光体  $Ba_{0.8}Eu_{0.2}MgAl_{10}O_{17}$  を製造した。

GaN 系発光ダイオードの紫外光領域の主波長である  $400\text{nm}$ 、及び一般の蛍光灯に使用される低圧水銀灯の主波長である  $254\text{nm}$  でこの蛍光体を励起させ、発光スペクトルを測定した。表-3 に、 $400\text{nm}$  励起における発光ピークの波長と、 $400\text{nm}$  励起及び  $254\text{nm}$  励起における相対発光強度( $i$ )を示す。

また、Eu-Eu 間平均距離は、11.6 Åであった。

## 実施例 2 2

仕込み原料を、BaCO<sub>3</sub>; 0.00502モル、CaCO<sub>3</sub>; 0.00410モル、塩基性炭酸マグネシウム (Mg のモル数0.0114モル)、γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 0.0570モル、およびEu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 0.00114モルと変えた以外は、実施例 1 9と同様にして蛍光体 Ba<sub>0.44</sub>Ca<sub>0.36</sub>Eu<sub>0.2</sub>MgAl<sub>10</sub>O<sub>17</sub>を製造した。

GaN系発光ダイオードの紫外光領域の主波長である400nmでこの蛍光体を励起させ、発光スペクトルを測定した。表-3に、400nm励起における発光ピークの波長と相対発光強度 (i) を示す。

また、Eu-Eu 間平均距離は、11.6 Åであった。

## 実施例 2 3

仕込み原料を、BaCO<sub>3</sub>; 0.00502モル、SrCO<sub>3</sub>; 0.00410モル、塩基性炭酸マグネシウム (Mg のモル数0.0114モル)、γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 0.0570モル、およびEu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 0.00114モルと変えた以外は、実施例 1 9と同様にして蛍光体 Ba<sub>0.44</sub>Sr<sub>0.36</sub>Eu<sub>0.2</sub>MgAl<sub>10</sub>O<sub>17</sub>を製造した。

GaN系発光ダイオードの紫外光領域の主波長である400nmでこの蛍光体を励起させ、発光スペクトルを測定した。表-3に、400nm励起における発光ピークの波長と相対発光強度 (i) を示す。

また、Eu-Eu 間平均距離は、11.6 Åであった。

## 比較例 3

仕込み原料を、BaCO<sub>3</sub>; 0.0103モル、塩基性炭酸マグネシウム (Mg のモル数0.0114モル)、γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 0.0570モル、およびEu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 0.00057モルと変えた以外は、実施例 1 9と同様にして製造することにより、従来の市販の青色蛍光体組成を持つ Ba<sub>0.9</sub>Eu<sub>0.1</sub>MgAl<sub>10</sub>O<sub>17</sub>を得た。

GaN系発光ダイオードの紫外光領域の主波長である400nm、及び一般の

蛍光灯に使用される低圧水銀灯の主波長である 254 nm でこの蛍光体を励起させ、発光スペクトルを測定した。表-3 に、400 nm 励起における発光ピークの波長と、400 nm 励起及び 254 nm 励起における相対発光強度 (i) を示す。400 nm 励起による実施例 19 の蛍光体の発光強度が比較例の蛍光体のその 1.9 倍もあることがわかる。

また、Eu-Eu 間平均距離は、14.6 Å であった。

表3

	蛍光体の化学組成	400nm励起での発 光ピーク波長(nm)	400nm励起下におけ る相対発光強度(i)	254nm励起下におけ る相対発光強度(i)
実施例19	Ba <sub>0.7</sub> Eu <sub>0.3</sub> MgAl <sub>10</sub> O <sub>17</sub>	457	1.9	0.92
実施例20	Ba <sub>0.5</sub> Eu <sub>0.5</sub> MgAl <sub>10</sub> O <sub>17</sub>	459	1.8	0.72
実施例21	Ba <sub>0.8</sub> Eu <sub>0.2</sub> MgAl <sub>10</sub> O <sub>17</sub>	456	1.5	0.98
実施例22	Ba <sub>0.44</sub> Ca <sub>0.36</sub> Eu <sub>0.2</sub> MgAl <sub>10</sub> O <sub>17</sub>	453	1.7	—
実施例23	Ba <sub>0.44</sub> Ca <sub>0.36</sub> Eu <sub>0.2</sub> MgAl <sub>10</sub> O <sub>17</sub>	455	1.6	—
比較例3	Ba <sub>0.9</sub> Eu <sub>0.1</sub> MgAl <sub>10</sub> O <sub>17</sub>	453	1	1

## 実施例 2 4

BaCO<sub>3</sub>、塩基性炭酸マグネシウム、 $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の配合量を変化させた他は、実施例 1 9 と同様にして、x の値が 0 ~ 1 の範囲の蛍光体 Ba<sub>(1-x)</sub>Eu<sub>x</sub>MgAl<sub>10</sub>O<sub>17</sub> を製造した。得られた蛍光体に 254 nm 及び 400 nm の光線を照射し、発光スペクトルを測定した。

図 2 2 に x と、254nm 及び 400nm 励起下での発光強度との値の関係を示す。

なお、本系において Eu は Ba サイトに置換しうるので、Eu が置換しうる全サイト数に対する実際の Eu 置換数の割合は x である。また、ここでの相対発光強度(ii) は、254nm 及び 400nm における最大発光強度をそれぞれ 1 としたときの、濃度 x での発光強度を示す。

図 2 2 より、400nm と 254nm 励起下の最大発光強度の Eu 濃度 (モル数) x は、それぞれ 0.3 と 0.1 であり、前者が後者より大きくなっていることがわかる。また、実施例 1 9 ~ 2 3 の Eu 濃度はいずれも、254nm 励起下の最大発光強度の Eu 濃度 (0.1) の 1.1 倍以上となっており、400nm 励起下の最大発光強度の Eu 濃度 (0.3) の 0.5 倍 ~ 9 倍の範囲にあることがわかる。

また、これらの蛍光体の Eu-Eu 間平均距離と、254nm 及び 400nm 励起下での発光強度との関係を図 2 3 に示す。なお、ここでの相対発光強度 (ii) は、254nm 及び 400nm 励起下における最大発光強度を 1 としたときの、Eu-Eu 間平均距離における発光強度を示す。400nm 励起下で最大発光強度となるときの Eu-Eu 間平均距離は 10.12 Å であった。また、254nm 励起下で最大発光強度となるときの Eu-Eu 間平均距離は 14.59 Å であり、400nm 励起下で最大発光強度となるときの Eu-Eu 間平均距離よりも長いことがわかる。

## 実施例 2 5

BaCO<sub>3</sub>; 0.0553 モル、塩基性炭酸マグネシウム; Mg として 0.0186 モル、SiO<sub>2</sub>; 0.0372 モル、及び Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 0.00018 モルを純水と共に、アルミナ製容器及びビーズの湿式ボールミル中で粉砕、混合し、乾燥後、ナイロンメッシュを通過させた後、得られた粉砕混合物をアルミナ製坩堝中

で、4%の水素を含む窒素ガス流下、1200℃で2時間、加熱することにより焼成し、引き続いて、水洗浄、乾燥、及び分級処理を行うことにより蛍光体を製造した。

図27に、得られた蛍光体 $\text{Ba}_{2.98}\text{Eu}_{0.02}\text{MgSi}_2\text{O}_8$ のX線回折パターンを示す。図27のピークパターンは図24の $\text{Ba}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$ のそれと結晶構造的に一致していることがわかる。

図28に、GaN系発光ダイオードの紫外光領域の主波長である400nmでこの蛍光体を励起したときの発光スペクトルを示す。表-4にその発光ピークの波長と相対発光強度(i)を示す。

#### 実施例26

$\text{BaCO}_3$ の代わりに、 $\text{SrCO}_3$ ; 0.0553モルを用いた外は、実施例25と同様にして蛍光体を製造した。

図29に、この蛍光体 $\text{Sr}_{2.98}\text{Eu}_{0.02}\text{MgSi}_2\text{O}_8$ のX線回折パターンを示す。図29のピークパターンは図25の $\text{Sr}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$ のそれと結晶構造的に一致していることがわかる。表-4に、GaN系発光ダイオードの紫外光領域の主波長である400nmでこの蛍光体を励起したときの発光ピークの波長と相対発光強度(i)を示す。

#### 実施例27

$\text{BaCO}_3$ の代わりに、 $\text{BaCO}_3$ ; 0.0442モル、 $\text{CaCO}_3$ ; 0.0084モル、及び $\text{MnCO}_3$ ; 0.0028モルを用いた外は、実施例25と同様にして蛍光体 $\text{Ba}_{2.38}\text{Eu}_{0.02}\text{Ca}_{0.45}\text{Mn}_{0.15}\text{MgSi}_2\text{O}_8$ を製造した。

表-4に、GaN系発光ダイオードの紫外光領域の主波長である400nmでこの蛍光体を励起したときの発光ピークの波長と相対発光強度(i)を示す。

#### 実施例28

塩基性炭酸マグネシウムの代わりに、塩基性炭酸亜鉛; Znとして0.018

6 モルを用いた外は、実施例 25 と同様にして蛍光体  $\text{Ba}_{2.98}\text{Eu}_{0.02}\text{ZnSi}_2\text{O}_8$  を製造した。

表-4 に、GaN 系発光ダイオードの紫外光領域の主波長である 400 nm でこの蛍光体を励起したときの発光ピークの波長と相対発光強度 (i) を示す。

#### 実施例 29

$\text{BaCO}_3$  の配合量を 0.0556 モルに、 $\text{Eu}_2\text{O}_3$  を配合量を 0.000074 モルに変えた以外は、実施例 25 と同様にして蛍光体  $\text{Ba}_{2.992}\text{Eu}_{0.008}\text{MgSi}_2\text{O}_8$  を製造した。

表-4 に、GaN 系発光ダイオードの紫外光領域の主波長である 400 nm でこの蛍光体を励起したときの発光ピークの波長と相対発光強度 (i) を示す。

#### 実施例 30

焼成温度を 1300℃ と変えた以外は、実施例 25 と同様にして蛍光体  $\text{Ba}_{2.93}\text{Eu}_{0.02}\text{MgSi}_2\text{O}_8$  を製造した。

表-4 に、GaN 系発光ダイオードの紫外光領域の主波長である 400 nm でこの蛍光体を励起したときの発光ピークの波長と相対発光強度 (i) を示した。

#### 実施例 31

$\text{BaCO}_3$  の配合量を 0.0549 モルに、 $\text{Eu}_2\text{O}_3$  の配合量を 0.00047 モルに変えた以外は、実施例 25 と同様にして蛍光体  $\text{Ba}_{2.95}\text{Eu}_{0.05}\text{MgSi}_2\text{O}_8$  を製造した。

表-4 に、GaN 系発光ダイオードの紫外光領域の主波長である 400 nm でこの蛍光体を励起したときの発光ピークの波長と相対発光強度 (i) を示す。

#### 実施例 32

$\text{BaCO}_3$  の配合量を 0.0539 モルに、 $\text{Eu}_2\text{O}_3$  の配合量を 0.00093 モルに変えた以外は、実施例 25 と同様にして蛍光体  $\text{Ba}_{2.9}\text{Eu}_{0.1}\text{MgSi}_2\text{O}_8$

を製造した。

表-4に、Ga N系発光ダイオードの紫外光領域の主波長である400nmでこの蛍光体を励起したときの発光ピークの波長と相対発光強度(i)を示す。

### 実施例33

BaCO<sub>3</sub>の配合量を0.0530モルに、Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の配合量を0.00140モルに変えた以外は、実施例25と同様にして蛍光体Ba<sub>2.85</sub>Eu<sub>0.15</sub>MgSi<sub>2</sub>O<sub>8</sub>を製造した。

表-4に、Ga N系発光ダイオードの紫外光領域の主波長である400nmでこの蛍光体を励起したときの発光ピークの波長と相対発光強度(i)を示す。

### 実施例34

BaCO<sub>3</sub>の配合量を0.0521モルに、Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の配合量を0.00186モルに変えた以外は、実施例25と同様にして蛍光体Ba<sub>2.8</sub>Eu<sub>0.2</sub>MgSi<sub>2</sub>O<sub>8</sub>を製造した。

表-4に、Ga N系発光ダイオードの紫外光領域の主波長である400nmでこの蛍光体を励起したときの発光ピークの波長と相対発光強度(i)を示す。

### 実施例35

BaCO<sub>3</sub>の配合量を0.0502モルに、Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の配合量を0.00279モルに変えた以外は、実施例25と同様にして蛍光体Ba<sub>2.7</sub>Eu<sub>0.3</sub>MgSi<sub>2</sub>O<sub>8</sub>を製造した。

表-4に、Ga N系発光ダイオードの紫外光領域の主波長である400nmでこの蛍光体を励起したときの発光ピークの波長と相対発光強度(i)を示す。

### 比較例4

BaCO<sub>3</sub>; 0.0103モル、塩基性炭酸マグネシウム; Mgとして0.0103モル、γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 0.0570モル、及びEu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 0.00057モル

を純水と共に、アルミナ製容器及びビーズの湿式ボールミル中で粉砕、混合し、乾燥後、ナイロンメッシュを通過させた後、得られた粉砕混合物をアルミナ製坩堝中で、4 %の水素を含む窒素ガス流下、1500℃で2時間、加熱することにより焼成し、引き続いて、水洗浄、乾燥、及び分級処理を行うことにより青色発光の蛍光体 ( $\text{Ba}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}$ ) を製造した。

図28に、GaN系発光ダイオードの紫外光領域の主波長である400nmでこの蛍光体を励起したときの発光スペクトルを示し、実施例25と比較例4の青色発光蛍光体の性能を比較した。表-4にその発光ピークの波長と相対発光強度(i)を示した。400nm励起による実施例25の蛍光体の発光強度が比較例4の蛍光体のその2.8倍もあることがわかる。

#### 比較例5

$\text{Y}_2\text{O}_3$ ; 0.0238モル、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ; 0.0400モル、及び $\text{CeO}_2$ ; 0.00048モルを純水と共に、アルミナ製容器及びビーズの湿式ボールミル中で粉砕、混合し、乾燥後、ナイロンメッシュを通過させた後、得られた粉砕混合物をアルミナ製坩堝中で、4 %の水素を含む窒素ガス流下、1500℃で2時間、加熱することにより焼成し、引き続いて、水洗浄、乾燥、及び分級処理を行うことにより黄色発光の蛍光体 ( $\text{Y}_{2.98}\text{Ce}_{0.03}\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ) を製造した。

表-4にその発光ピークの波長と相対発光強度(i)を示した。400nm励起による実施例25の蛍光体の発光強度が比較例5の蛍光体のその250倍もあることがわかる。

表4

	蛍光体の化学組成	400nm励起での発 光ピーク波長(nm)	400nm励起下におけ る相対発光強度(i)
実施例25	Ba <sub>2.98</sub> Eu <sub>0.02</sub> MgSi <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	434	277
実施例26	Sr <sub>2.98</sub> Eu <sub>0.02</sub> MgSi <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	455	238
実施例27	Ba <sub>2.38</sub> Eu <sub>0.02</sub> Ca <sub>0.45</sub> Mn <sub>0.15</sub> MgSi <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	440	227
実施例28	Ba <sub>2.98</sub> Eu <sub>0.02</sub> ZnSi <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	436	255
実施例29	Ba <sub>2.992</sub> Eu <sub>0.008</sub> MgSi <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	435	225
実施例30	Ba <sub>2.98</sub> Eu <sub>0.02</sub> MgSi <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	434	277
実施例31	Ba <sub>2.95</sub> Eu <sub>0.05</sub> MgSi <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	438	299
実施例32	Ba <sub>2.9</sub> Eu <sub>0.1</sub> MgSi <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	440	320
実施例33	Ba <sub>2.85</sub> Eu <sub>0.15</sub> MgSi <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	440	261
実施例34	Ba <sub>2.8</sub> Eu <sub>0.2</sub> MgSi <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	440	199
実施例35	Ba <sub>2.7</sub> Eu <sub>0.3</sub> MgSi <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	441	113
比較例4	Ba <sub>0.9</sub> Eu <sub>0.1</sub> MgAl <sub>10</sub> O <sub>17</sub>	448	100
比較例5	Y <sub>2.98</sub> Ce <sub>0.03</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	561	1.1

## 実施例 3 6

$\text{BaCO}_3$ 、 $\text{Eu}_2\text{O}_3$ の配合量を変化させた他は、実施例 2 5 と同様にして、 $x$ の値が 0.003~2 の範囲の蛍光体  $\text{Ba}_{(1-x)}\text{Eu}_x\text{MgSi}_2\text{O}_8$ を製造した。得られた蛍光体に 2 5 4 n m 及び 4 0 0 n m の光線を照射し、発光スペクトルを測定した。

図 3 0 に  $x$  と、254nm 及び 400nm 励起下での発光強度との値の関係を示す。

ここでの相対発光強度 (ii) は、254nm 及び 400nm における最大発光強度をそれぞれ 1 としたときの、濃度  $x$  での発光強度を示す。

図 3 0 より、400nm と 254nm 励起下の最大発光強度の Eu 濃度 (モル数)  $x$  は、それぞれ 0.1 と 0.02 であり、前者が後者より大きくなっていることがわかる。また、実施例 3 1 ~ 3 5 の Eu 濃度はいずれも、254nm 励起下の最大発光強度の Eu 濃度 (0.02) の 1.1 倍以上となっており、400nm 励起下の最大発光強度の Eu 濃度 (0.5) の 0.5 倍~9 倍の範囲にあることがわかる。

## 実施例 3 7

$\text{CaHPO}_4$ ; 0.06 モル、 $\text{CaCO}_3$ ; 0.0255 モル、 $\text{MgHPO}_4$ ; 0.06 モル、 $\text{MgCO}_3$ ; 0.0255 モル、および  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ; 0.0045 モルを純水と共に、アルミナ製容器及びビーズの湿式ボールミル中で粉碎、混合し、乾燥後、ナイロンメッシュを通過させた後、得られた粉碎混合物をアルミナ製坩堝中で、4%の水素を含む窒素ガス流下、1100℃で2時間、加熱することにより焼成し、引き続いて、水洗浄、乾燥、及び分級処理を行うことにより青色発光の蛍光体  $\text{Eu}_{0.15}\text{Ca}_{1.425}\text{Mg}_{1.425}(\text{PO}_4)_2$ を製造した。

図 3 2 にこの蛍光体の X 線回折パターンを示す。図 3 2 のピークパターンは図 3 1 の  $\text{Ca}_3\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_4$  のそれと結晶構造的にはほぼ一致していることがわかる。

図 3 3 に、GaN 系発光ダイオードの紫外光領域の主波長である 400 nm でこの蛍光体を励起したときの発光スペクトルを示す。表-5 に、その発光ピークの波長、相対積分強度、半値幅、及び相対発光強度 (i) と、254 nm 励起における相対発光強度 (i) を示す。

また、 $\text{Eu}_x\text{Ca}_{(1.5-0.5x)}\text{Mg}_{(1.5-0.5x)}(\text{PO}_4)_2$  に関し、三方晶の格子定数を  $a=7.280 \text{ \AA}$ 、

$b=7.280\text{ \AA}$ 、 $c=7.280\text{ \AA}$ 、 $\alpha=43.35^\circ$ 、 $\beta=43.35^\circ$ 、 $\gamma=43.35^\circ$  として計算した単位格子の体積と  $x$  から、結晶母体体積あたりの Eu の個数の値を求め、この値の逆数を  $1/3$  乗して Eu-Eu 間平均距離を計算したところ、 $\text{Eu}_{0.15}\text{Ca}_{1.425}\text{Mg}_{1.425}(\text{PO}_4)_2$  における Eu-Eu 間平均距離は  $10.3\text{ \AA}$  であった。

### 実施例 38

仕込み原料を、 $\text{CaHPO}_4$ ;  $0.06$  モル、 $\text{CaCO}_3$ ;  $0.0282$  モル、 $\text{MgHPO}_4$ ;  $0.06$  モル、 $\text{MgCO}_3$ ;  $0.0282$  モル、および  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ;  $0.0018$  モルと変えた以外は、実施例 37 と同様にして蛍光体  $\text{Eu}_{0.06}\text{Ca}_{1.47}\text{Mg}_{1.47}(\text{PO}_4)_2$  を製造した。

図 34 にこの蛍光体の X 線回折パターンを示す。図 34 のピークパターンは図 31 の  $\text{Ca}_3\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_4$  のそれと結晶構造的にほぼ一致していることがわかる。

GaN 系発光ダイオードの紫外光領域の主波長である  $400\text{ nm}$  でこの蛍光体を励起させ、発光スペクトルを測定した。表-5 に、その発光ピークの波長、相対積分強度、半値幅、及び相対発光強度 (i) と、 $254\text{ nm}$  励起における相対発光強度 (i) を示す。

また、Eu-Eu 間平均距離は、 $14.0\text{ \AA}$  であった。

### 実施例 39

仕込み原料を、 $\text{CaHPO}_4$ ;  $0.06$  モル、 $\text{CaCO}_3$ ;  $0.0291$  モル、 $\text{MgHPO}_4$ ;  $0.06$  モル、 $\text{MgCO}_3$ ;  $0.0291$  モル、および  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ;  $0.0009$  モルと変えた以外は、実施例 37 と同様にして蛍光体  $\text{Eu}_{0.03}\text{Ca}_{1.485}\text{Mg}_{1.485}(\text{PO}_4)_2$  を製造した。

GaN 系発光ダイオードの紫外光領域の主波長である  $400\text{ nm}$  でこの蛍光体を励起させ、発光スペクトルを測定した。表-5 に、その発光ピークの波長、相対積分強度、半値幅、及び相対発光強度 (i) と、 $254\text{ nm}$  励起における相対発光強度 (i) を示す。

また、Eu-Eu 間平均距離は、 $17.7\text{ \AA}$  であった。

## 実施例 4 0

仕込み原料を、 $\text{CaHPO}_4$ ; 0.06モル、 $\text{CaCO}_3$ ; 0.02955モル、 $\text{MgHPO}_4$ ; 0.06モル、 $\text{MgCO}_3$ ; 0.02955モル、および $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ; 0.00045モルと変えた以外は、実施例 3 7と同様にして蛍光体  $\text{Eu}_{0.015}\text{Ca}_{1.4925}\text{Mg}_{1.4925}(\text{PO}_4)_2$  を製造した。

図 3 5 にこの蛍光体の X 線回折パターンを示す。図 3 5 のピークパターンは図 3 1 の  $\text{Ca}_3\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_4$  のそれと結晶構造的にはほぼ一致していることがわかる。

G a N 系発光ダイオードの紫外光領域の主波長である 4 0 0 n m でこの蛍光体を励起させ、発光スペクトルを測定した。表-5 に、その発光ピークの波長、相対積分強度、半値幅、及び相対発光強度 (i) と、2 5 4 n m 励起における相対発光強度 (i) を示す。

また、Eu-Eu 間平均距離は、2 2 . 2 Åであった。

## 実施例 4 1

仕込み原料を、 $\text{CaHPO}_4$ ; 0.06モル、 $\text{CaCO}_3$ ; 0.02991モル、 $\text{MgHPO}_4$ ; 0.06モル、 $\text{MgCO}_3$ ; 0.02991モル、および $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ; 0.00009モルと変えた以外は、実施例 3 7と同様にして蛍光体  $\text{Eu}_{0.003}\text{Ca}_{1.4985}\text{Mg}_{1.4985}(\text{PO}_4)_2$  を製造した。

G a N 系発光ダイオードの紫外光領域の主波長である 4 0 0 n m でこの蛍光体を励起させ、発光スペクトルを測定した。表-5 に、その発光ピークの波長、相対積分強度、半値幅、及び相対発光強度 (i) と、2 5 4 n m 励起における相対発光強度 (i) を示す。

また、Eu-Eu 間平均距離は、3 8 . 0 Åであった。

## 実施例 4 2

仕込み原料を、 $\text{CaHPO}_4$ ; 0.0802モル、 $\text{CaCO}_3$ ; 0.0389モル、 $\text{MgHPO}_4$ ; 0.0398モル、 $\text{MgCO}_3$ ; 0.0193モル、およびE

$\text{Eu}_2\text{O}_3$ ; 0.0009 モルと変えた以外は、実施例 37 と同様にして蛍光体  $\text{Eu}_{0.03}\text{Ca}_{1.985}\text{Mg}_{0.985}(\text{PO}_4)_2$  を製造した。

GaN 系発光ダイオードの紫外光領域の主波長である 400 nm でこの蛍光体を励起させ、発光スペクトルを測定した。表 5 に、その発光ピークの波長、相対積分強度、及び半値幅を示した。

また、Eu-Eu 間平均距離は、17.7 Å であった。

#### 実施例 43

仕込み原料を、 $\text{CaHPO}_4$ ; 0.12 モル、 $\text{CaCO}_3$ ; 0.0582 モル、および  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ; 0.0009 モルと変えた以外は、実施例 37 と同様にして蛍光体  $\text{Eu}_{0.03}\text{Ca}_{2.97}(\text{PO}_4)_2$  を製造した。

GaN 系発光ダイオードの紫外光領域の主波長である 400 nm でこの蛍光体を励起させ、発光スペクトルを測定した。表 5 に、その発光ピークの波長、相対積分強度、及び半値幅を示す。

また、Eu-Eu 間平均距離は、17.7 Å であった。

#### 実施例 44

仕込み原料を、 $\text{CaHPO}_4$ ; 0.0398 モル、 $\text{CaCO}_3$ ; 0.0193 モル、 $\text{MgHPO}_4$ ; 0.0802 モル、 $\text{MgCO}_3$ ; 0.0389 モル、および  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ; 0.0009 モルと変えた以外は、実施例 37 と同様にして蛍光体  $\text{Eu}_{0.03}\text{Ca}_{0.985}\text{Mg}_{1.985}(\text{PO}_4)_2$  を製造した。

GaN 系発光ダイオードの紫外光領域の主波長である 400 nm でこの蛍光体を励起させ、発光スペクトルを測定した。表 5 に、その発光ピークの波長、相対積分強度、及び半値幅を示す。

また、Eu-Eu 間平均距離は、17.7 Å であった。

#### 実施例 45

仕込み原料を、 $\text{CaHPO}_4$ ; 0.05 モル、 $\text{CaCO}_3$ ; 0.01875 モル、

$\text{MgHPO}_4$ ; 0.05モル、 $\text{MgCO}_3$ ; 0.01875モル、および $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ; 0.00625モルと変えた以外は、実施例37と同様にして蛍光体  $\text{Eu}_{0.25}\text{Ca}_{1.375}\text{Mg}_{1.375}(\text{PO}_4)_2$  を製造した。GaN系発光ダイオードの紫外光領域の主波長である400nmでこの蛍光体を励起させ、発光スペクトルを測定した。表一5に、その発光ピークの波長、半値幅、及び相対発光強度(i)と、254nm励起における相対発光強度(i)を示す。

また、Eu-Eu間平均距離は、8.7Åであった。

#### 実施例46

仕込み原料を、 $\text{CaHPO}_4$ ; 0.05モル、 $\text{CaCO}_3$ ; 0.0175モル、 $\text{MgHPO}_4$ ; 0.05モル、 $\text{MgCO}_3$ ; 0.0175モル、および $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ; 0.0075モルと変えた以外は、実施例37と同様にして蛍光体  $\text{Eu}_{0.3}\text{Ca}_{1.35}\text{Mg}_{1.35}(\text{PO}_4)_2$  を製造した。GaN系発光ダイオードの紫外光領域の主波長である400nmでこの蛍光体を励起させ、発光スペクトルを測定した。表一5に、その発光ピークの波長、半値幅、及び相対発光強度(i)と、254nm励起における相対発光強度(i)を示す。

また、Eu-Eu間平均距離は、8.19Åであった。

#### 実施例47

仕込み原料を、 $\text{CaHPO}_4$ ; 0.05モル、 $\text{CaCO}_3$ ; 0.015モル、 $\text{MgHPO}_4$ ; 0.05モル、 $\text{MgCO}_3$ ; 0.015モル、および $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ; 0.01モルと変えた以外は、実施例37と同様にして蛍光体  $\text{Eu}_{0.4}\text{Ca}_{1.3}\text{Mg}_{1.3}(\text{PO}_4)_2$  を製造した。GaN系発光ダイオードの紫外光領域の主波長である400nmでこの蛍光体を励起させ、発光スペクトルを測定した。表一5に、その発光ピークの波長、半値幅、及び相対発光強度(i)と、254nm励起における相対発光強度(i)を示す。

また、Eu-Eu間平均距離は、7.44Åであった。

## 比較例 6

仕込み原料を、 $\text{MgHPO}_4$  ; 0.12 モル、 $\text{MgCO}_3$  ; 0.0594 モル、および  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  ; 0.0003 モルと変えた以外は、実施例 37 と同様にして蛍光体  $\text{Eu}_{0.01}\text{Mg}_{2.99}(\text{PO}_4)_2$  を製造した。

GaN系発光ダイオードの紫外光領域の主波長である 400 nm でこの蛍光体を励起させ、発光スペクトルを測定した。表 5 に、その発光ピークの波長、相対積分強度、及び半値幅を示した。Ca を含有していない組成の蛍光体は、Ca を含有している組成の蛍光体に比べて、発光強度が低く、さらに発光ピークの半値幅も小さいため演色性に劣る。

表5

	蛍光体の化学組成	400nm励起での発 光ピーク波長(nm)	発光ピーク 半値幅 (nm)	発光ピークの 相対積分強度	400nm励起下にお ける相対発光強度 (i)	254nm励起下にお ける相対発光強度 (i)
実施例37	$\text{Eu}_{0.15}\text{Ca}_{1.425}\text{Mg}_{1.425}(\text{PO}_4)_2$	464	81	27.3	176	88
実施例38	$\text{Eu}_{0.06}\text{Ca}_{1.47}\text{Mg}_{1.47}(\text{PO}_4)_2$	457	75	21.1	138	97
実施例39	$\text{Eu}_{0.03}\text{Ca}_{1.485}\text{Mg}_{1.485}(\text{PO}_4)_2$	453	71	16.4	114	95
実施例40	$\text{Eu}_{0.015}\text{Ca}_{1.4925}\text{Mg}_{1.4925}(\text{PO}_4)_2$	451	68	12.8	100	100
実施例41	$\text{Eu}_{0.003}\text{Ca}_{1.4985}\text{Mg}_{1.4985}(\text{PO}_4)_2$	450	74	3.9	26	62
実施例42	$\text{Eu}_{0.03}\text{Ca}_{1.985}\text{Mg}_{0.985}(\text{PO}_4)_2$	456	71	8	—	—
実施例43	$\text{Eu}_{0.03}\text{Ca}_{2.97}(\text{PO}_4)_2$	511	137	12.3	—	—
実施例44	$\text{Eu}_{0.03}\text{Ca}_{0.985}\text{Mg}_{1.985}(\text{PO}_4)_2$	444	46	12.8	—	—
実施例45	$\text{Eu}_{0.25}\text{Ca}_{1.375}\text{Mg}_{1.375}(\text{PO}_4)_2$	457	83	—	216	81
実施例46	$\text{Eu}_{0.3}\text{Ca}_{1.35}\text{Mg}_{1.35}(\text{PO}_4)_2$	461	85	—	214	71
実施例47	$\text{Eu}_{0.4}\text{Ca}_{1.3}\text{Mg}_{1.3}(\text{PO}_4)_2$	451	76	—	194	87
比較例6	$\text{Eu}_{0.01}\text{Mg}_{2.99}(\text{PO}_4)_2$	437	36	1	—	—

#### 実施例 4 8

CaHPO<sub>4</sub>、CaCO<sub>3</sub>、MgHPO<sub>4</sub>、MgCO<sub>3</sub>、Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の配合量を変化させた他は、実施例 3 7 と同様にして、x の値が 0.003～1.5 の範囲の蛍光体 Eu<sub>x</sub>Ca<sub>(1.5-0.5x)</sub>Mg<sub>(1.5-0.5x)</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> を製造した。得られた蛍光体に 254nm 及び 400nm の光線を照射し、発光スペクトルを測定した。

図 3 6 に x と、254nm 及び 400nm 励起下での発光強度との値の関係を示す。

ここでの相対発光強度 (ii) は、254nm 及び 400nm における最大発光強度をそれぞれ 1 としたときの、濃度 x での発光強度を示す。

図 3 6 より、400nm と 254nm 励起下の最大発光強度の Eu 濃度 (モル数) x は、それぞれ 0.25 と 0.015 であり、前者が後者より大きくなっていることがわかる。また、実施例 3 7、4 5～4 7 の Eu 濃度はいずれも、254nm 励起下の最大発光強度の Eu 濃度 (0.015) の 1.1 倍以上となっており、400nm 励起下の最大発光強度の Eu 濃度 (0.25) の 0.5 倍～9 倍の範囲にあることがわかる。

本発明を詳細にまた特定の実施態様を参照して説明したが、本発明の精神と範囲を逸脱することなく様々な変更や修正を加えることができることは当業者にとって明らかである。

本出願は、2002 年 2 月 15 日出願の日本特許出願 (特願 2002-038705)、2002 年 2 月 27 日出願の日本特許出願 (特願 2002-050938)、2002 年 4 月 30 日出願の日本特許出願 (特願 2002-129143)、2002 年 7 月 24 日出願の日本特許出願 (特願 2002-214992)、2002 年 11 月 29 日出願の日本特許出願 (特願 2002-348200)、2003 年 1 月 10 日出願の日本特許出願 (特願 2003-004521)、に基づくものであり、その内容はここに参照として取り込まれる。

#### <産業上の利用可能性>

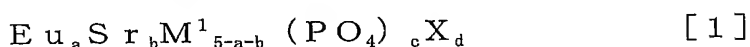
本発明によれば、発光強度の高い発光装置、及び発光強度が高くかつ演色性の良好な発光装置を提供することができる。

## 請 求 の 範 囲

1. 350-415 nmの光を発生する第1の発光体と、当該第1の発光体からの光の照射によって可視光を発生する第2の発光体とを有する発光装置において、前記第2の発光体が、次の1～4のいずれか1つの条件を満たす蛍光体を含むことを特徴とする発光装置。

1. (a) 350-415nmのいずれかの励起波長で最大発光強度となるEu濃度が、254nmの励起波長で最大発光強度となるEu濃度よりも高い結晶相であって、  
(b) 254nmの励起波長で最大発光強度となる濃度の1.1倍以上、かつ、400nmで最大発光強度となる濃度の0.5倍～9倍の濃度のEuで付活されている結晶相を含む。
2. 結晶母体中のEu濃度から計算されるEu-Eu間平均距離が4Å以上11Å以下である結晶相を含む。
3. 量子吸収効率 $\alpha_q$ が0.8以上。
4. 量子吸収効率 $\alpha_q$ と内部量子効率 $\eta_i$ の積 $\alpha_q \cdot \eta_i$ が0.55以上。

2. 前記蛍光体が、一般式[1]の化学組成を有する結晶相を含むしてなることを特徴とする請求の範囲第1項に記載の発光装置。



(式中、 $\text{M}^1$ はEu及びSr以外の金属元素、Xは $\text{PO}_4$ 以外の一価のアニオン基を表す。aは $a > 0$ 、bは $b \geq 0$ 、 $a + b \leq 5$ であり、かつ、 $a \geq 0.1$ 、 $b \geq 3$ の少なくとも一方を満足する数である。cは $2.7 \leq c \leq 3.3$ を満足する数、dは $0.9 \leq d \leq 1.1$ を満足する数である。)

3. a及びbが、 $0.1 \leq a < 5$ 且つ $0.01 \leq b < 5$ を満足するか、 $0.0001 \leq a < 5$ 、且つ $3 \leq b < 5$ を満足することを特徴とする請求の範囲第2項に記載の発光装置。

4.  $M^1$ のうちの70%以上がBa、Mg、Ca、Zn及びMnからなる群から選ばれる少なくとも一種の元素であることを特徴とする請求の範囲第2項又は第3項に記載の発光装置。

5. Xのうち50%以上がClであることを特徴とする請求の範囲第2項ないし第4項のいずれか1項に記載の発光装置。

6. a及びbが、 $a \geq 0.1$ かつ $b \geq 3$ を満足する請求の範囲第2項ないし第5項のいずれか1項に記載の発光装置。

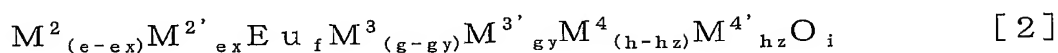
7. aが、 $a > 0.2$ を満足する請求の範囲第2項ないし第6項のいずれか1項に記載の発光装置。

8. aが、 $0.2 < a \leq 3$ を満足する請求の範囲第7項に記載の発光装置。

9.  $M^1$ が、Ba、Mg、Ca、Zn、およびMnからなる群から選ばれる少なくとも一種からなり、且つXがClからなる請求の範囲第2項ないし第8項のいずれか1項に記載の発光装置。

10.  $M^1$ が、Ba、Mg、及びCaからなる群から選ばれる少なくとも一種からなり、且つXがClからなる請求の範囲第2項ないし第9項のいずれか1項に記載の発光装置。

11. 前記蛍光体が、一般式〔2〕の化学組成を有する結晶相を含有してなることを特徴とする請求の範囲第1項に記載の発光装置。



(式中、 $M^2$ は、Ba、Sr、およびCaからなる群から選ばれた少なくとも一

種の元素を表し、 $M^{2'}$ は、一価、又は、六配位時二価の状態で半径が $0.92 \text{ \AA}$ 以上の二価の金属元素（但し、Ba、Sr、Ca、Euは除く）を表し、 $M^3$ は、MgおよびZnからなる群から選ばれた少なくとも一種の元素を表し、 $M^{3'}$ は、六配位時二価の状態で半径が $0.92 \text{ \AA}$ 未満の二価の金属元素（但し、Mg、Znは除く）を表し、 $M^4$ は、Al、Ga、およびScからなる群から選ばれた少なくとも一種の元素を表し、 $M^{4'}$ は、三価の金属元素（但し、Al、Ga、Scは除く）を表す。 $f$ は $0.11 \leq f \leq 0.99$ を満足する数、 $e$ は $0.9 \leq (e + f) \leq 1.1$ を満足する数、 $g$ は $0.9 \leq g \leq 1.1$ を満足する数、 $h$ は $9 \leq h \leq 11$ を満足する数、 $i$ は $15.3 \leq i \leq 18.7$ を満足する数、 $x$ は $0 \leq x < 0.2$ を満足する数、 $y$ は $0 \leq y < 0.2$ を満足する数、 $z$ は、 $0 \leq z < 0.2$ を満足する数である。）

12.  $f$ が、 $0.15 \leq f \leq 0.85$ であることを特徴とする請求の範囲第11項に記載の発光装置。

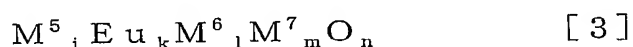
13.  $M^4$ がAlであることを特徴とする請求の範囲第11項又は第12項に記載の発光装置。

14.  $M^2$ と $M^{2'}$ の合計に対するBaの割合が30mol%以上であり、かつ、該合計に対するSr又はCaの少なくとも一方の割合が20mol%以上であることを特徴とする請求の範囲第11項ないし第13項のいずれか1項に記載の発光装置。

15.  $z$ が0であることを特徴とする請求の範囲第11項ないし第14項のいずれか1項に記載の発光装置。

16.  $x$ と $y$ が0であることを特徴とする請求の範囲第11項ないし第15項のいずれか1項に記載の発光装置。

17. 前記蛍光体が、一般式〔3〕の化学組成を有する結晶相を含有してなることを特徴とする請求の範囲第1項に記載の発光装置。



(式中、 $M^5$ は、Ba、Sr、およびCaからなる群から選ばれる少なくとも一種の元素を合計で90mol%以上含む金属元素を表し、 $M^6$ は、MgおよびZnからなる群から選ばれる少なくとも一種の元素を合計で90mol%以上含む金属元素を表し、 $M^7$ は、SiおよびGeからなる群から選ばれる少なくとも一種の元素を合計で90mol%以上含む金属元素を表す。 $j$ は2.  $5 \leq j \leq 3.3$ を満足する数、 $k$ は0.  $0.001 \leq k \leq 1.0$ を満足する数、 $l$ は0.  $9 \leq l \leq 1.1$ を満足する数、 $m$ は1.  $8 \leq m \leq 2.2$ を満足する数、 $n$ は7.  $2 \leq n \leq 8.8$ を満足する数である。)

18. Ba、Sr、およびCaの合計の $M^5$ 中に占める割合、MgとZnの合計の $M^6$ 中に占める割合、及びSiとGeの合計の $M^7$ 中に占める割合が、それぞれ95mol%以上であることを特徴とする請求の範囲第17項に記載の発光装置。

19.  $M^5$ が、Ba、Sr、およびCaから選ばれる少なくとも1種を表し、 $M^6$ がMgとZnから選ばれる少なくとも1種を表し、 $M^7$ がSiとGeから選ばれる少なくとも1種を表すことを特徴とする請求の範囲第17項又は第18項に記載の発光装置。

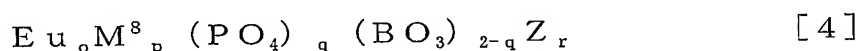
20.  $M^5$ が、BaとSrから選ばれる少なくとも1種を表し、 $M^6$ がMgを表し、 $M^7$ がSiを表すことを特徴とする請求の範囲第17項ないし第19項のいずれか1項に記載の発光装置。

21.  $k$ が  $0.001 \leq k \leq 1$  であることを特徴とする請求の範囲第17項な

いし第20項のいずれか1項に記載の発光装置。

22.  $M^5$ の中の $S_r$ に対する $B_a$ のモル比が0.05以上であることを特徴とする請求の範囲第17項ないし第21項のいずれか1項に記載の発光装置。

23. 前記蛍光体が、一般式[4]の化学組成を有する結晶相を含有してなることを特徴とする請求の範囲第1項に記載の発光装置。



(式中、 $M^8$ は、 $Ca$ を含有し、かつ、 $Ca$ と $Mg$ からなる群から選ばれた少なくとも一種の元素が80mol%以上を占める金属元素を表し、 $Z$ は $PO_4^{3-}$ 、 $BO_3^{3-}$ 以外のアニオン基を表す。 $o$ は、 $0.003 \leq o \leq 2.1$ を満足する数、 $p$ は、 $2.7 \leq (o+p) \leq 3.3$ を満足する数、 $q$ は、 $1.2 \leq q \leq 2$ を満足する数、 $r$ は、 $0 \leq r \leq 0.1$ を満足する数である。)

24.  $o$ が、 $0.015 \leq o \leq 2.1$ であることを特徴とする請求の範囲第23項に記載の発光装置。

25.  $M^8$ の中で、 $Ca$ と $Mg$ の合計に対する $Ca$ の割合が40mol%以上であることを特徴とする請求の範囲第23項又は第24項に記載の発光装置。

26.  $q$ が、 $1.6 \leq q \leq 2$ であることを特徴とする請求の範囲第23項ないし第25項のいずれか1項に記載の発光装置。

27.  $M^8$ が、 $Ca$ と $Mg$ からなる群から選ばれた少なくとも一種の元素からなり、かつ、 $Ca$ を40mol%以上含むことを特徴とする請求の範囲第23項ないし第26項のいずれか1項に記載の発光装置。

28. 前記一般式〔4〕が、 $\text{Eu}_x\text{M}_p^8(\text{PO}_4)_2\text{Z}_r$ であることを特徴とする請求の範囲第23項ないし第27項のいずれか1項に記載の発光装置。

29. 第1の発光体がレーザーダイオード又は発光ダイオードであることを特徴とする請求の範囲第1項ないし第28項のいずれか1項に記載の発光装置。

30. 第1の発光体がレーザーダイオードである請求の範囲第29項に記載の発光装置。

31. 第1の発光体がGaN系化合物半導体を使用してなることを特徴とする請求の範囲第1項ないし第30項のいずれか1項に記載の発光装置。

32. 第1の発光体が面発光型GaN系レーザーダイオードであることを特徴とする請求の範囲第1項ないし第31項のいずれか1項に記載の発光装置。

33. 第2の発光体が膜状であることを特徴とする請求の範囲第1項ないし第32項のいずれか1項に記載の発光装置。

34. 第1の発光体の発光面に、直接第2の発光体の膜面を接触させた、又は成型した形で可視光を直接発生させることを特徴とする請求の範囲第33項に記載の発光装置。

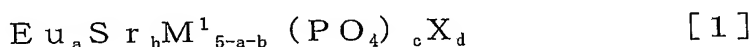
35. 第2の発光体が、蛍光体の粉を樹脂に分散させてなることを特徴とする請求の範囲第1項ないし第34項のいずれか1項に記載の発光装置。

36. 発光装置からの取り出し光が、第1の発光体からの光と第2の発光体からの光を混合した光であって、該取り出し光が白色であることを特徴とす

る請求の範囲第 1 項ないし第 3 5 項のいずれか 1 項に記載の発光装置。

37. 請求の範囲第 1 項ないし第 3 6 項のいずれか 1 項に記載の発光装置を有する照明装置。

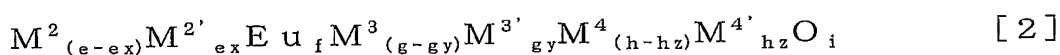
38. 350-415 nm の光を発生する第 1 の発光体と、当該第 1 の発光体からの光の照射によって可視光を発生する第 2 の発光体とを有する発光装置において、前記第 2 の発光体が、一般式 [1] の化学組成を有する結晶相を有する蛍光体を含むことを特徴とする発光装置。



(式中、 $\text{M}^1$  は Eu 及び Sr 以外の金属元素、X は  $\text{PO}_4$  以外の一価のアニオン基を表す。a は  $a > 0$ 、b は  $b \geq 0$ 、 $a + b \leq 5$  であり、かつ、 $a \geq 0.1$ 、 $b \geq 3$  の少なくとも一方を満足する数である。c は  $2.7 \leq c \leq 3.3$  を満足する数、d は  $0.9 \leq d \leq 1.1$  を満足する数である。)

39. b が、 $b > 0$  であることを特徴とする請求の範囲第 3 8 項に記載の発光装置。

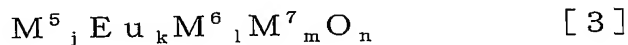
40. 350-415 nm の光を発生する第 1 の発光体と、当該第 1 の発光体からの光の照射によって可視光を発生する第 2 の発光体とを有する発光装置において、前記第 2 の発光体が、一般式 [2] の化学組成を有する結晶相を含む蛍光体を含むことを特徴とする発光装置。



(式中、 $\text{M}^2$  は、Ba、Sr、および Ca からなる群から選ばれた少なくとも一種の元素を表し、 $\text{M}^{2'}$  は、一価、又は、六配位時二価の状態で半径が  $0.92 \text{ \AA}$  以上の二価の金属元素（但し、Ba、Sr、Ca、Eu は除く）を表し、 $\text{M}^3$  は、Mg および Zn からなる群から選ばれた少なくとも一種の元素を表し、 $\text{M}^{3'}$  は、六配位時二価の状態で半径が  $0.92 \text{ \AA}$  未満の二価の金属元素（但し、Mg、Z

nは除く)を表し、 $M^4$ は、Al、Ga、およびScからなる群から選ばれた少なくとも一種の元素を表し、 $M^{4'}$ は、三価の金属元素(但し、Al、Ga、Scは除く)を表す。 $f$ は $0.11 \leq f \leq 0.99$ を満足する数、 $e$ は $0.9 \leq (e + f) \leq 1.1$ を満足する数、 $g$ は $0.9 \leq g \leq 1.1$ を満足する数、 $h$ は $9 \leq h \leq 11$ を満足する数、 $i$ は $15.3 \leq i \leq 18.7$ を満足する数、 $x$ は $0 \leq x < 0.2$ を満足する数、 $y$ は $0 \leq y < 0.2$ を満足する数、 $z$ は $0 \leq z < 0.2$ を満足する数である。)

41. 350-415nmの光を発生する第1の発光体と、当該第1の発光体からの光の照射によって可視光を発生する第2の発光体とを有する発光装置において、前記第2の発光体が、一般式[3]の化学組成を有する結晶相を有する蛍光体を含むことを特徴とする発光装置。

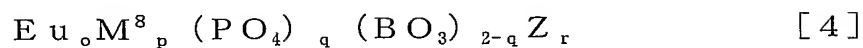


(式中、 $M^5$ は、Ba、Sr、およびCaからなる群から選ばれる少なくとも一種の元素を合計で90mol%以上含む金属元素を表し、 $M^6$ は、MgおよびZnからなる群から選ばれる少なくとも一種の元素を合計で90mol%以上含む金属元素を表し、 $M^7$ は、SiおよびGeからなる群から選ばれる少なくとも一種の元素を合計で90mol%以上含む金属元素を表す。 $j$ は $2.5 \leq j \leq 3.3$ を満足する数、 $k$ は $0.0001 \leq k \leq 1.0$ を満足する数、 $l$ は $0.9 \leq l \leq 1.1$ を満足する数、 $m$ は $1.8 \leq m \leq 2.2$ を満足する数、 $n$ は $7.2 \leq n \leq 8.8$ を満足する数である。)

42.  $j$ が、 $2.7 \leq j \leq 3.3$ であることを特徴とする請求の範囲第41項に記載の発光装置。

43. 350-415nmの光を発生する第1の発光体と、当該第1の発光体からの光の照射によって可視光を発生する第2の発光体とを有する発光装置において、前記第2の発光体が、一般式[4]の化学組成を有する結晶相を有

する蛍光体を含有してなることを特徴とする発光装置。



(式中、 $\text{M}^8$ は、Caを含有し、かつ、CaとMgからなる群から選ばれた少なくとも一種の元素が80mol%以上を占める金属元素を表し、Zは $\text{PO}_4^{3-}$ 、 $\text{BO}_3^{3-}$ 以外のアニオン基を表す。oは、 $0.003 \leq o \leq 2.1$ を満足する数、pは、 $2.7 \leq (o+p) \leq 3.3$ を満足する数、qは、 $1.2 \leq q \leq 2$ を満足する数、rは、 $0 \leq r \leq 0.1$ を満足する数である。)

図 1

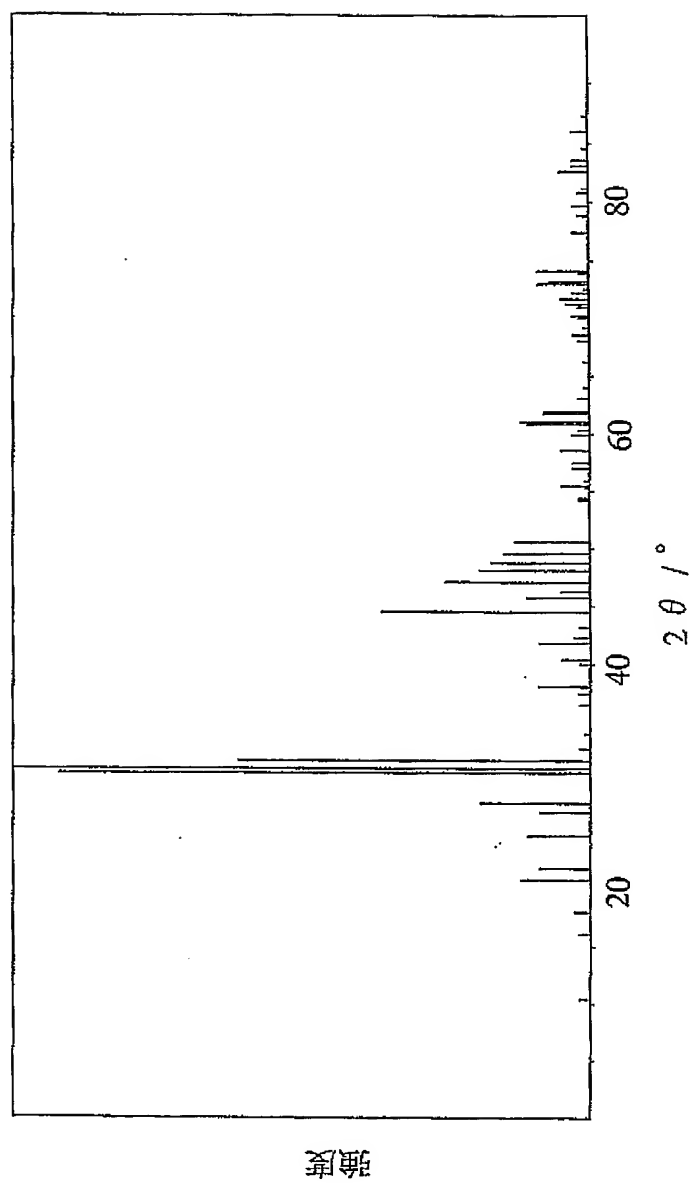


図 2

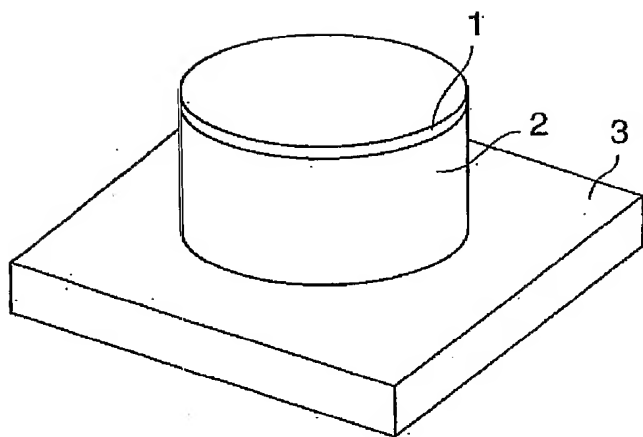


図 3

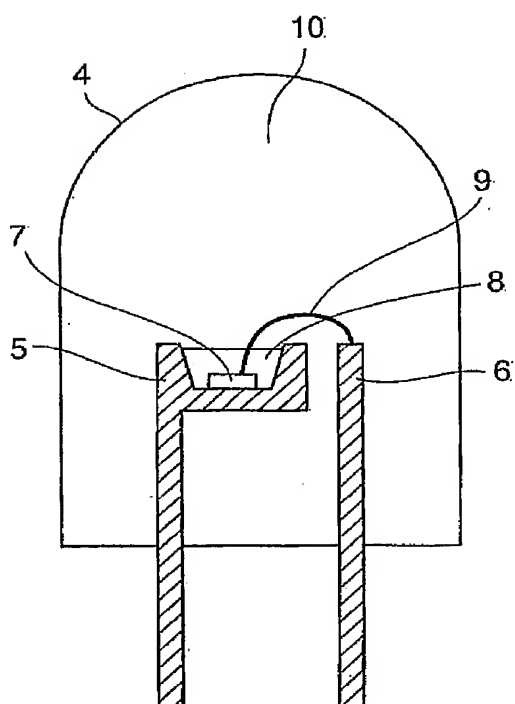


図 4

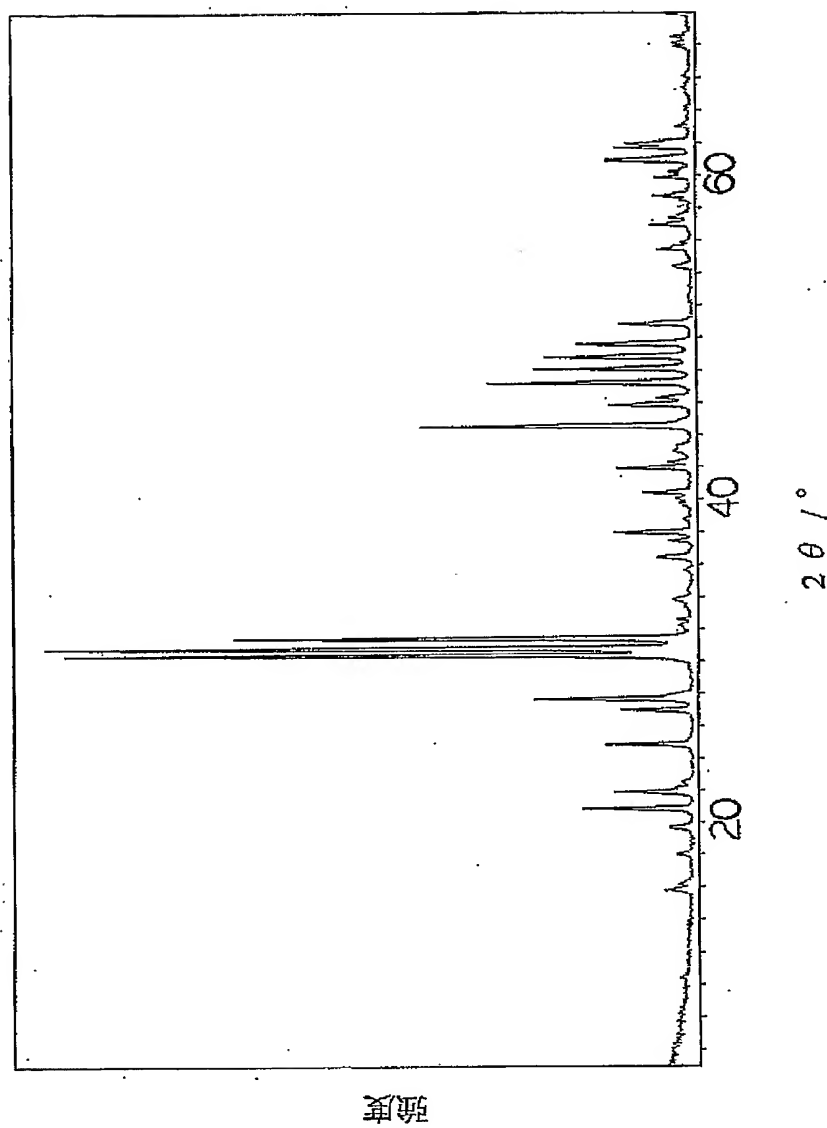


図 5

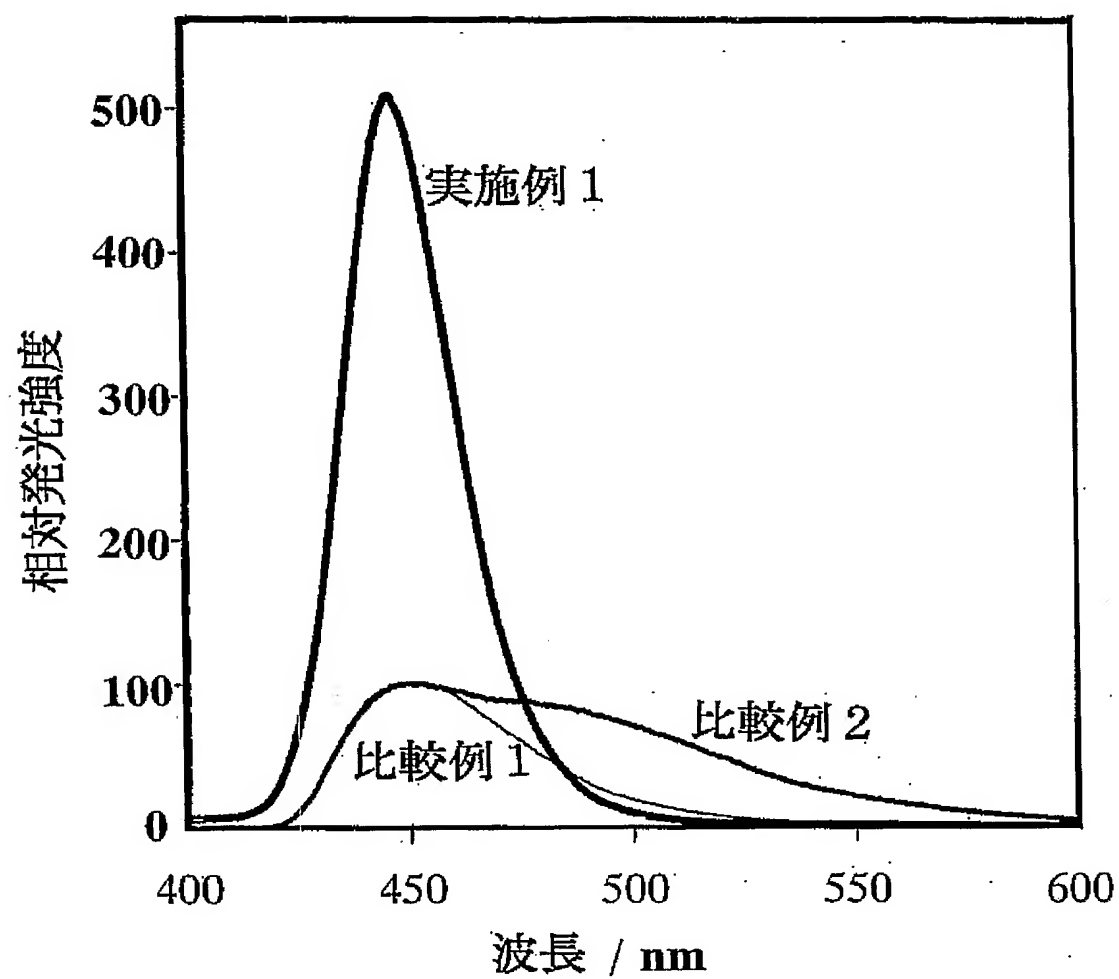


図 6

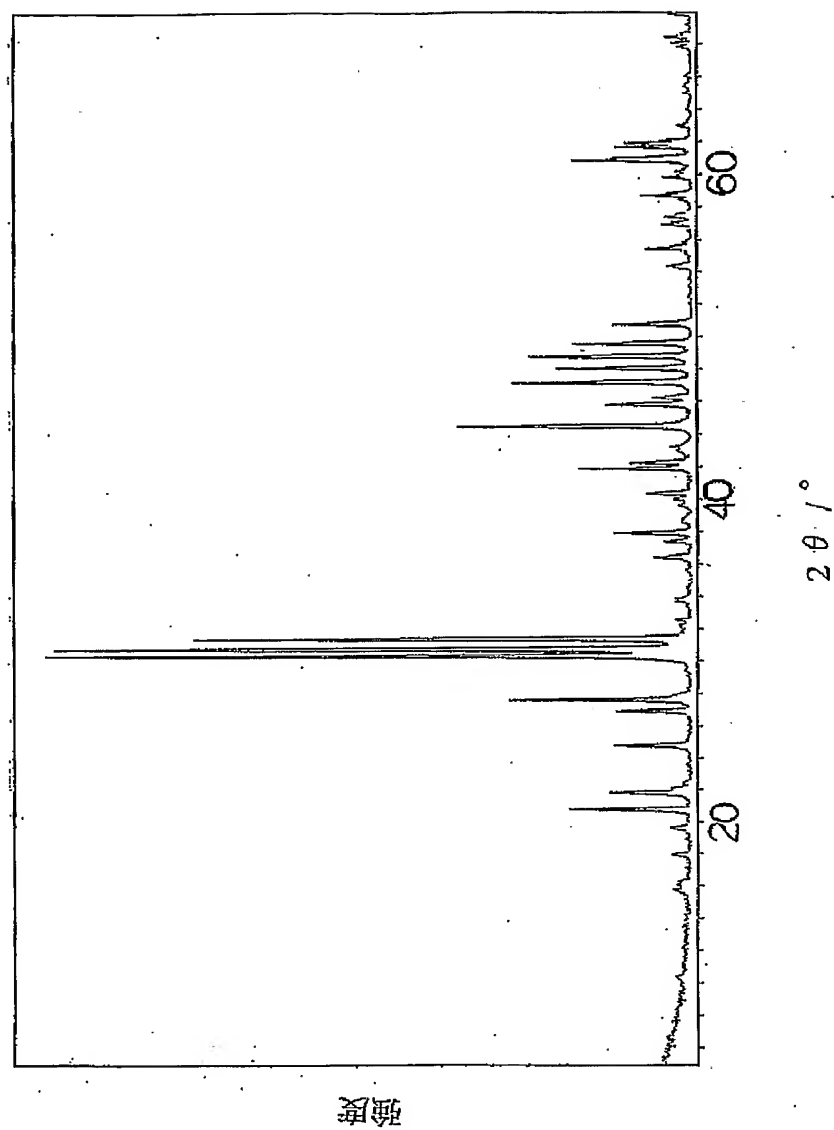


図 7

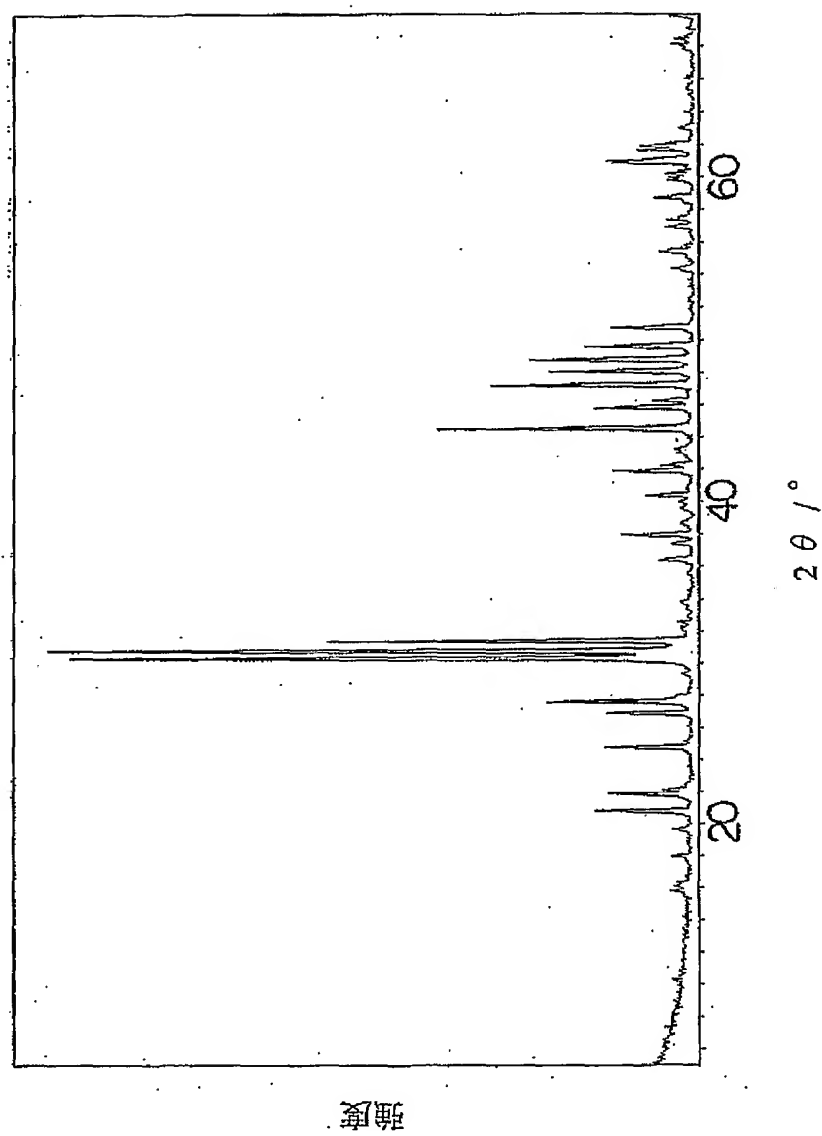


図 8

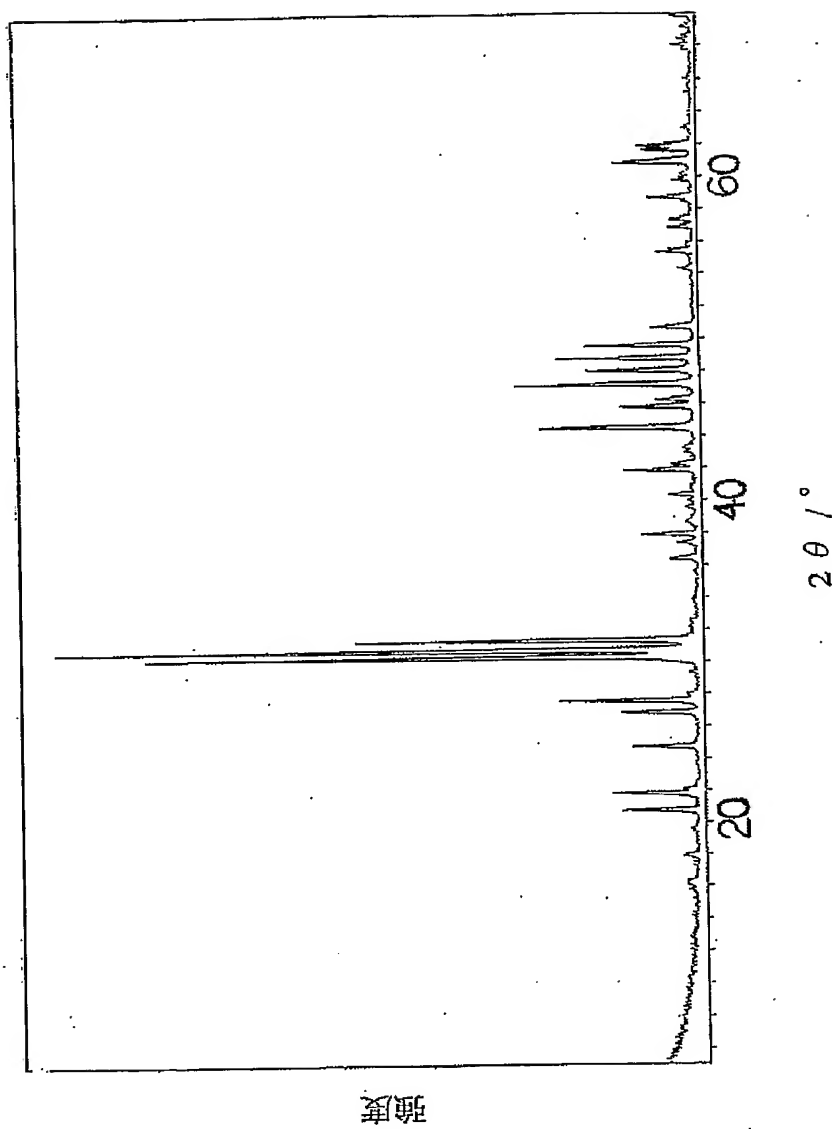


図 9

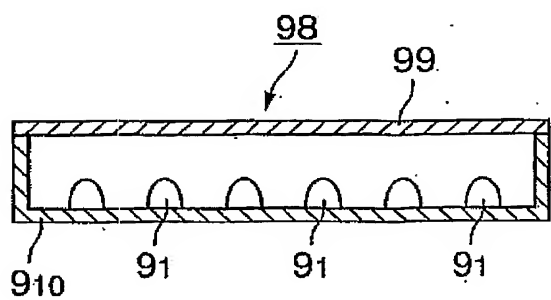


図 10

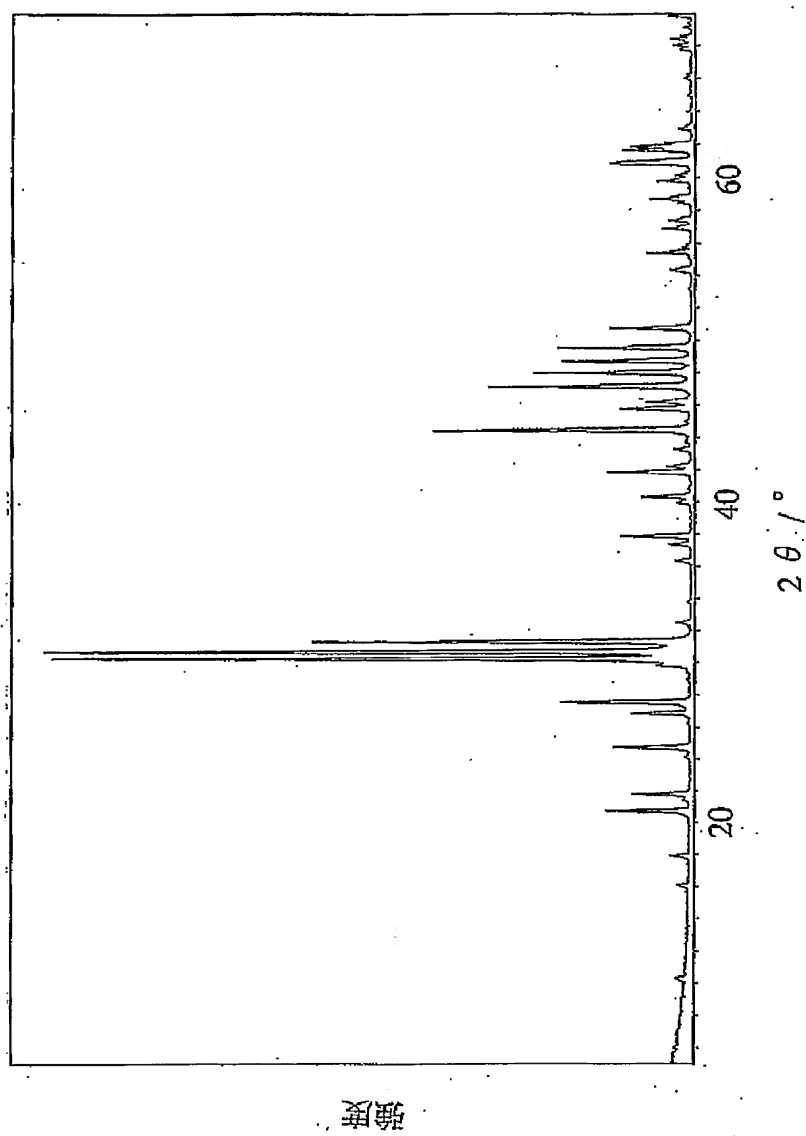


図 1 1

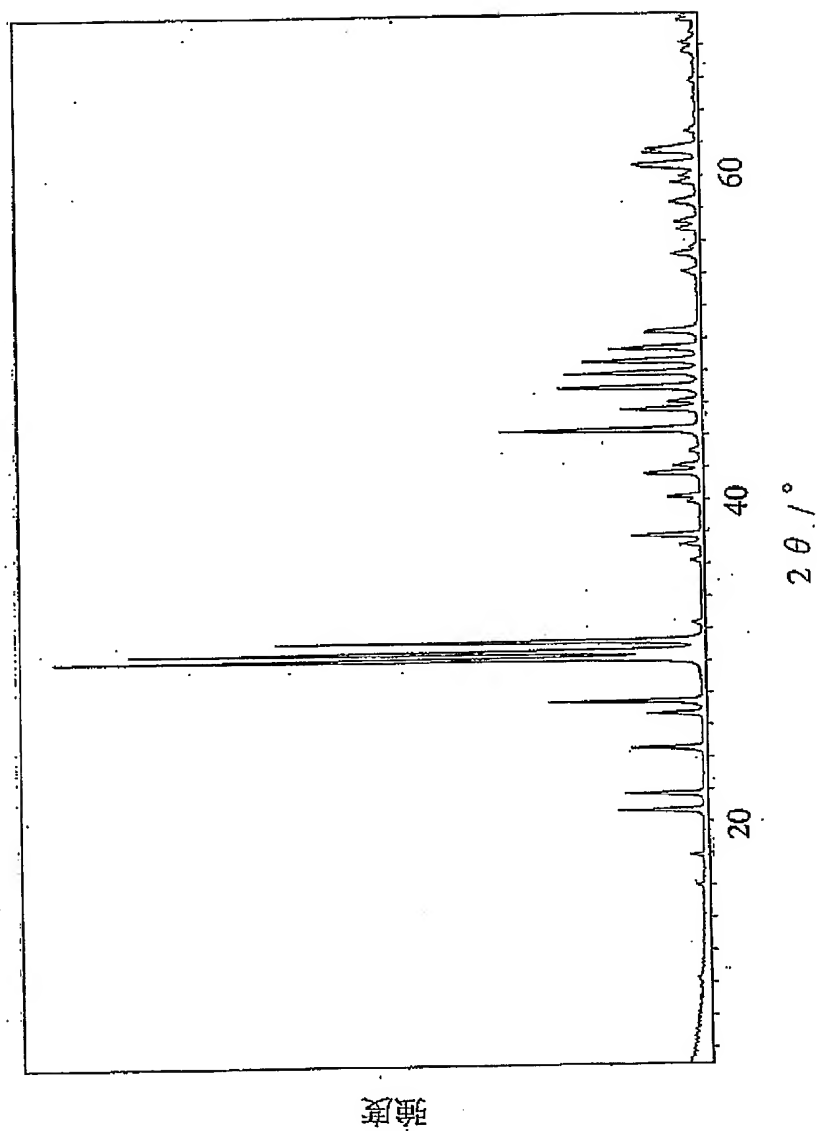


図 1 2

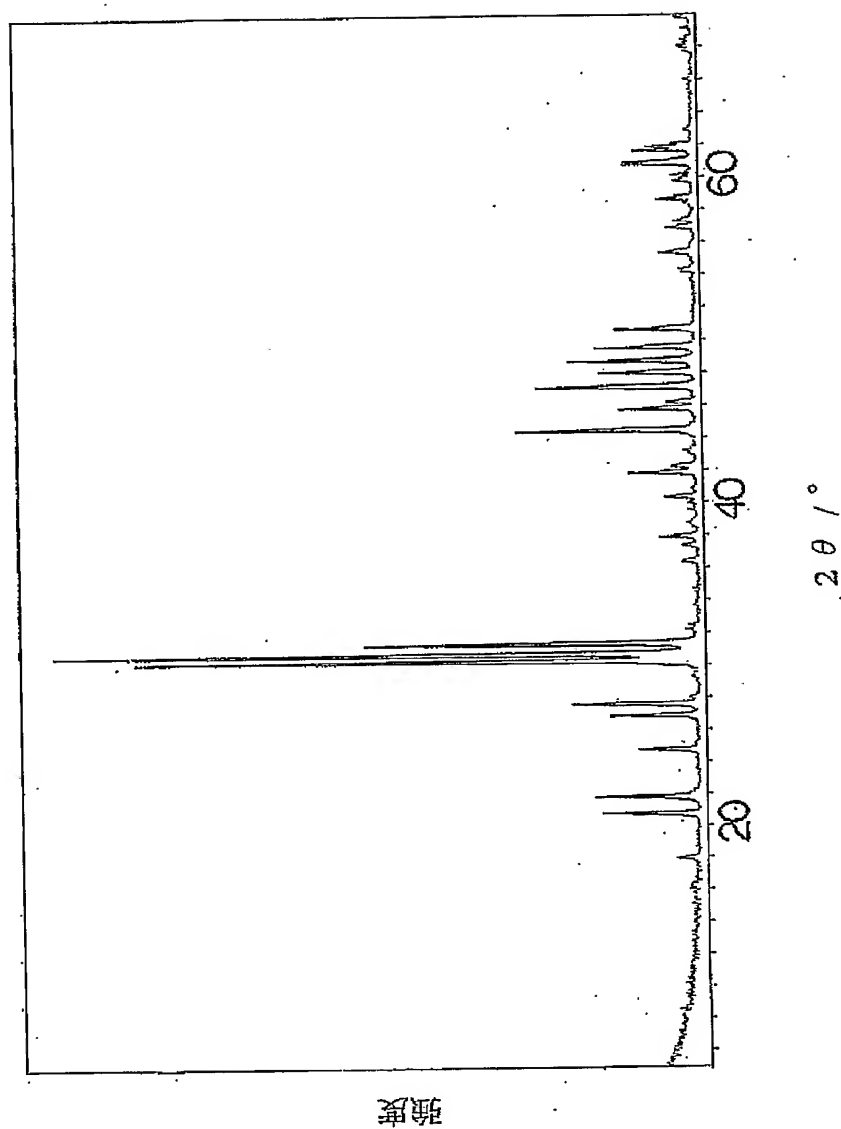


図 1 3

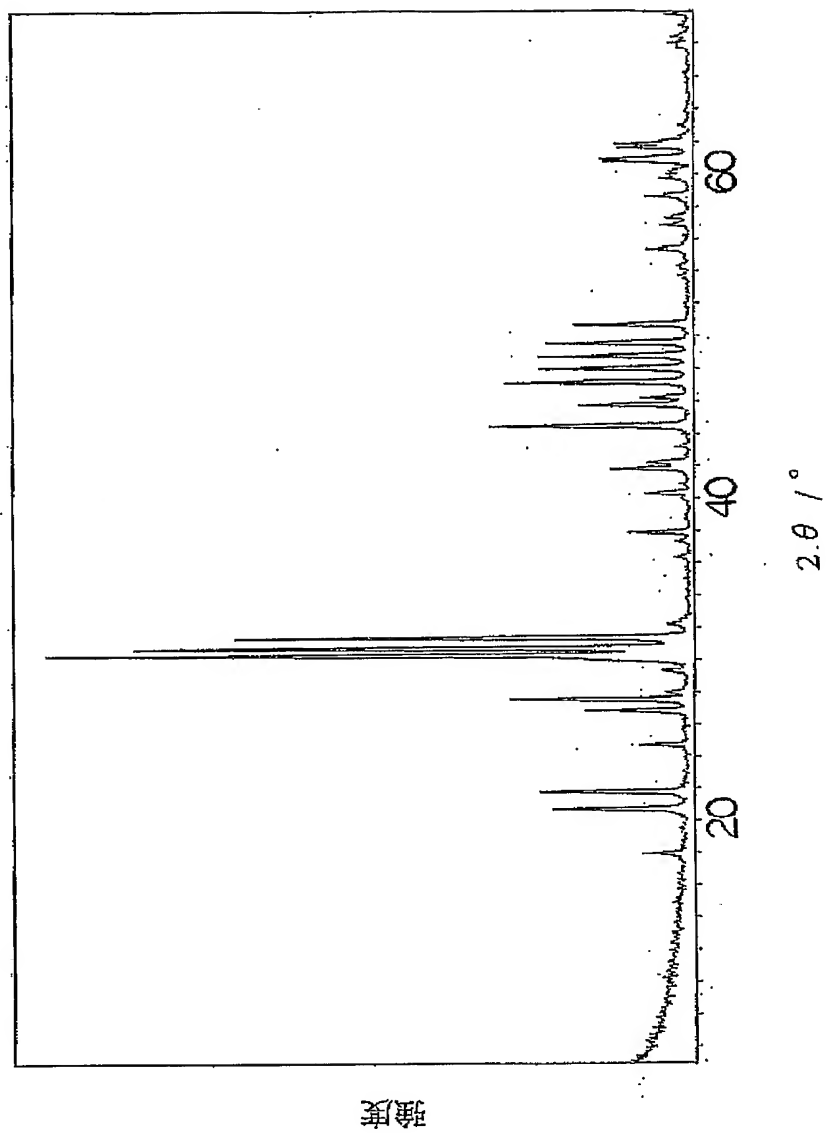


図 1 4

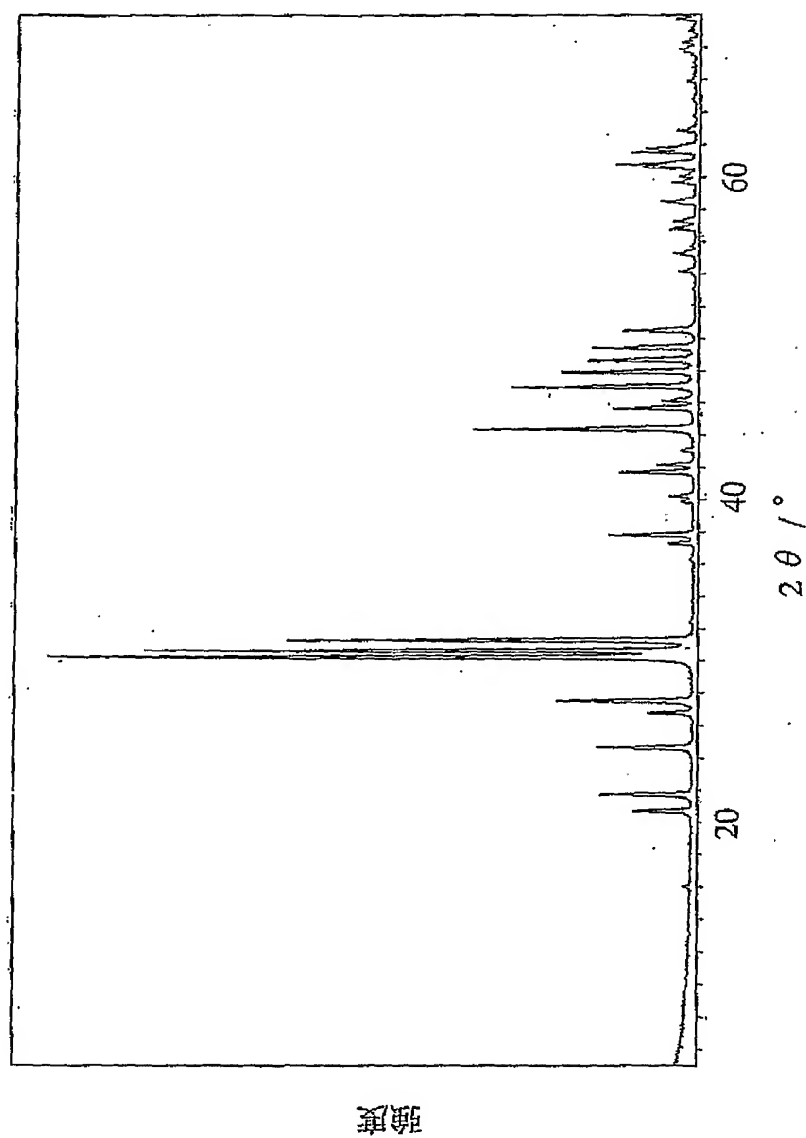


図 15

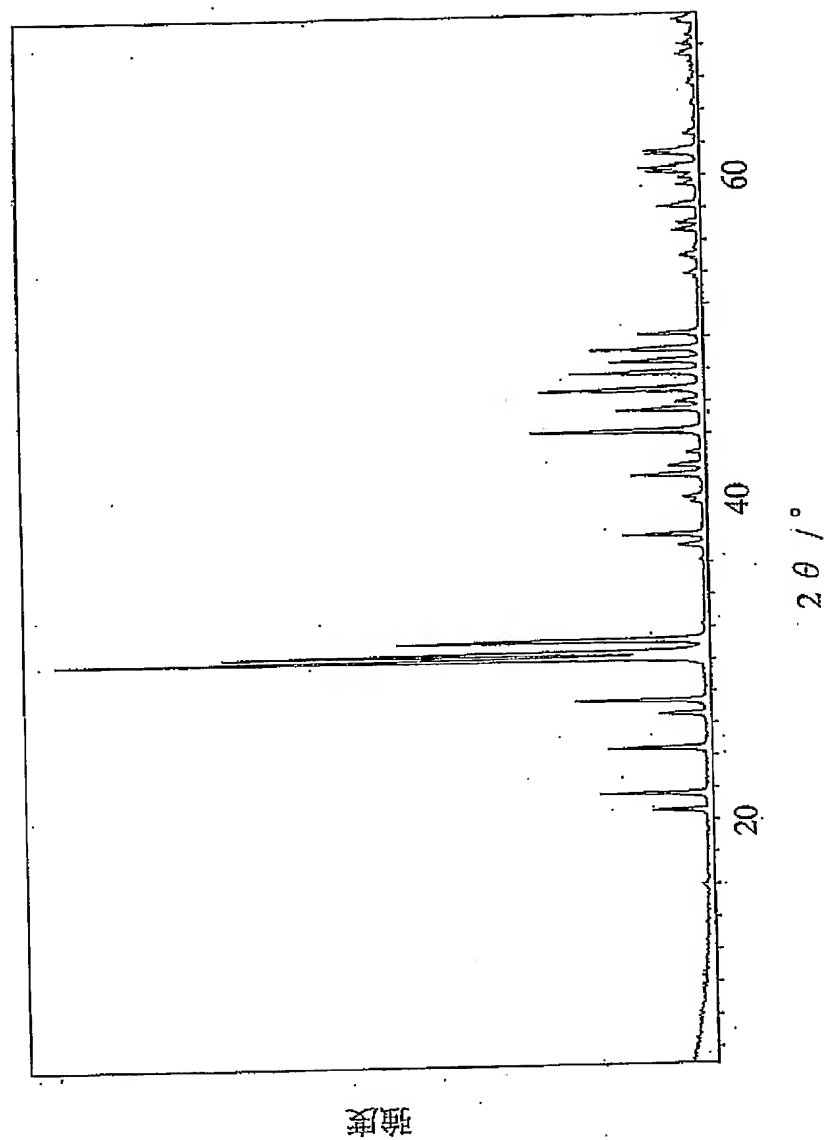


図 1 6

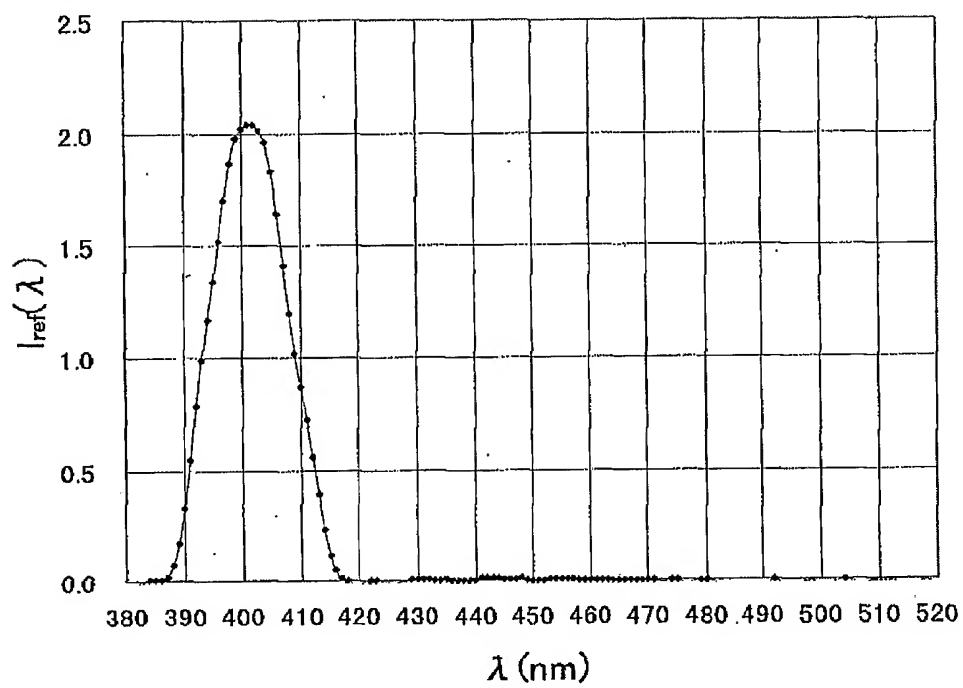


図 1 7

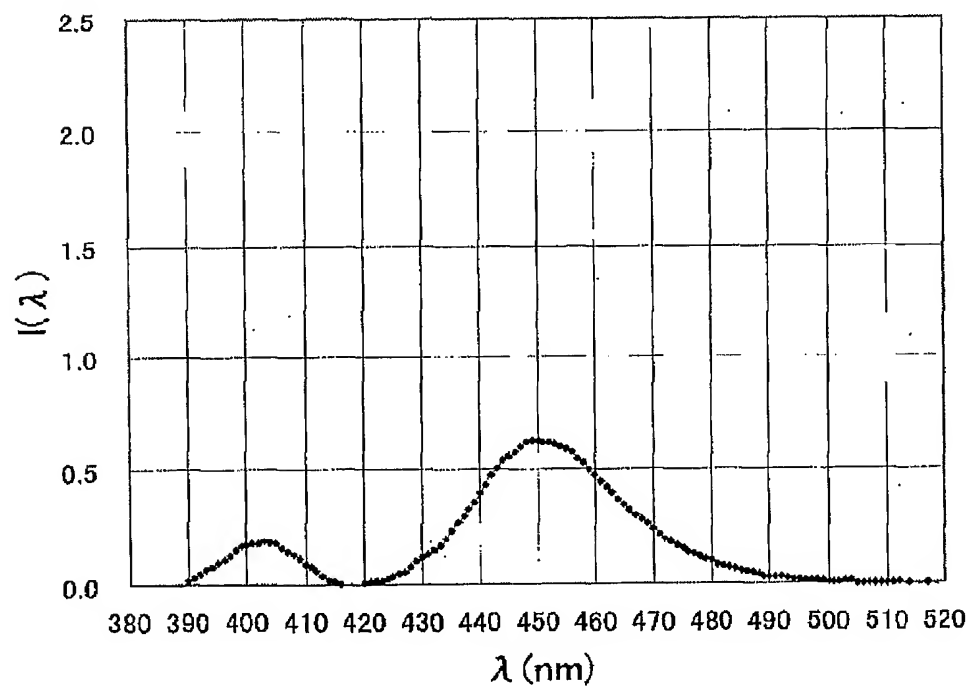


図 18

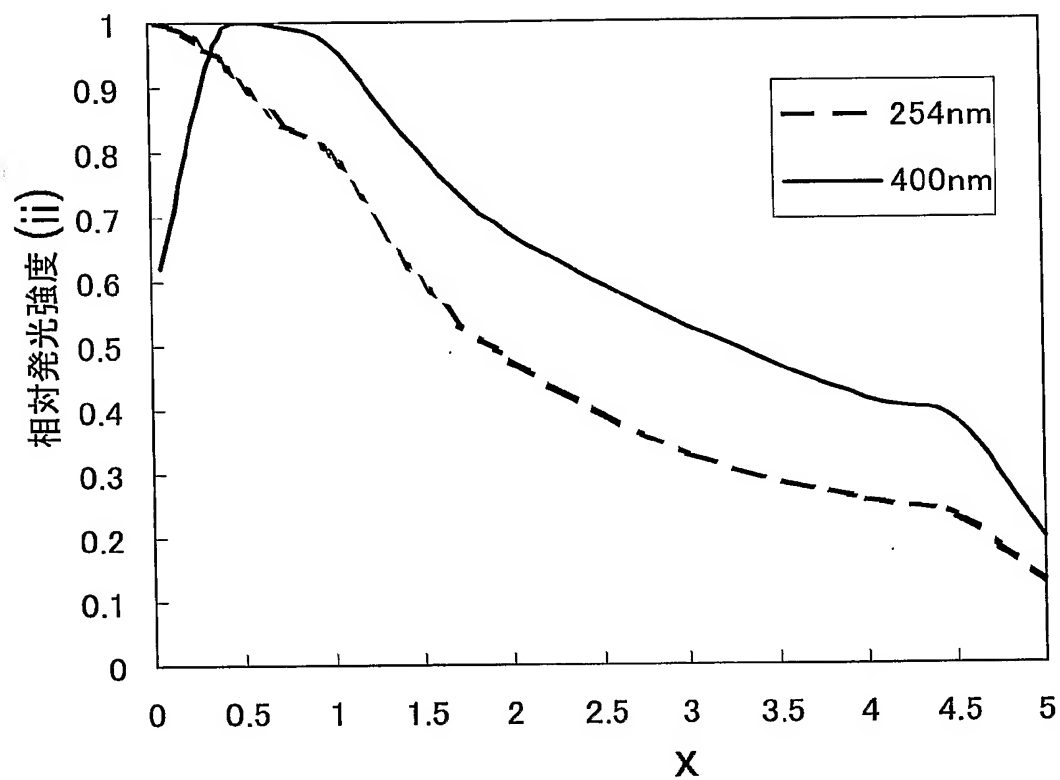


図 1 9

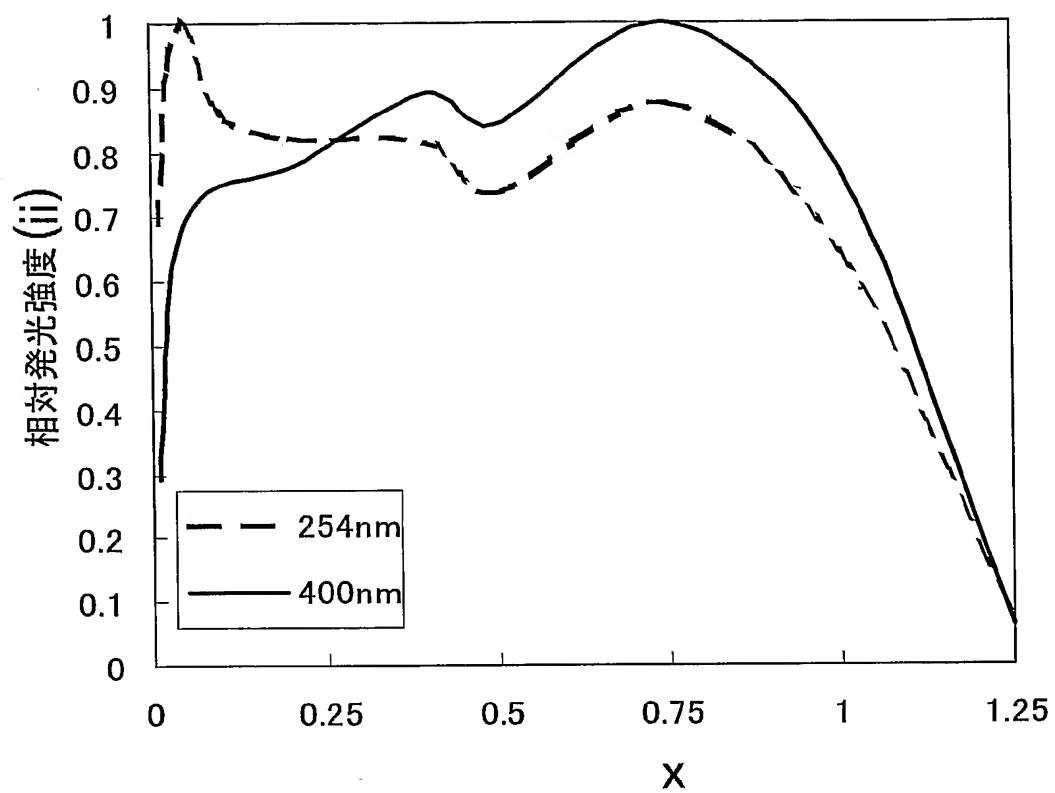


図 2 0

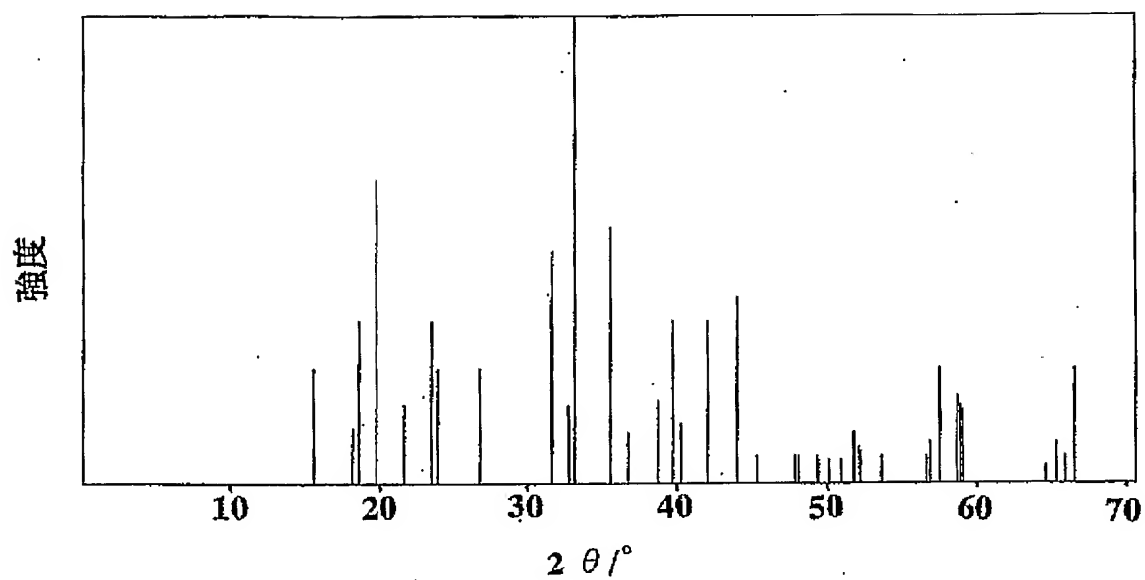


図 2 1

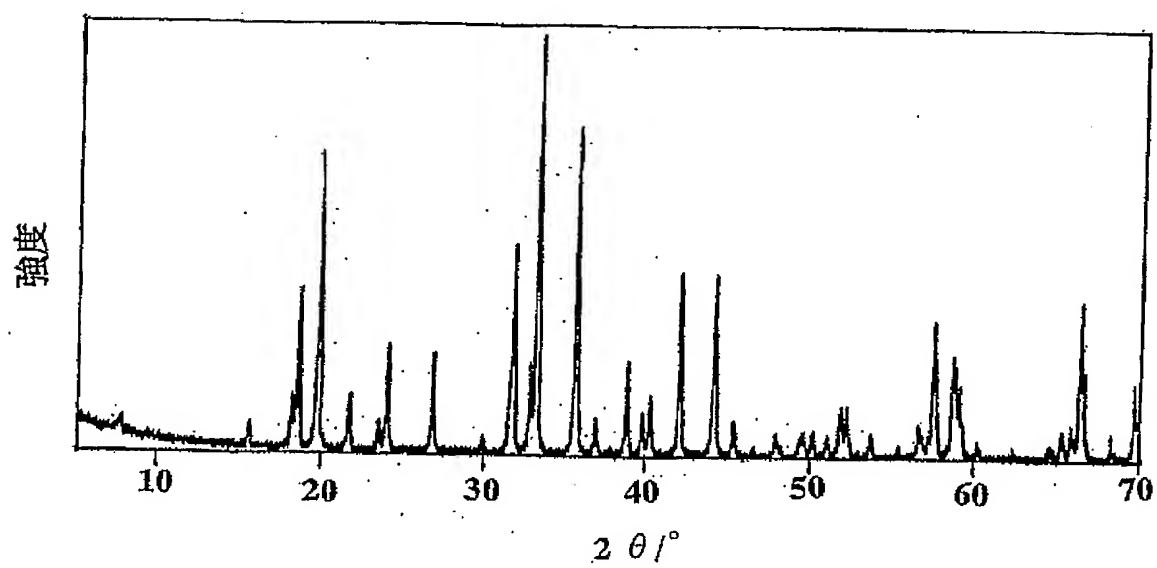


図 2 2

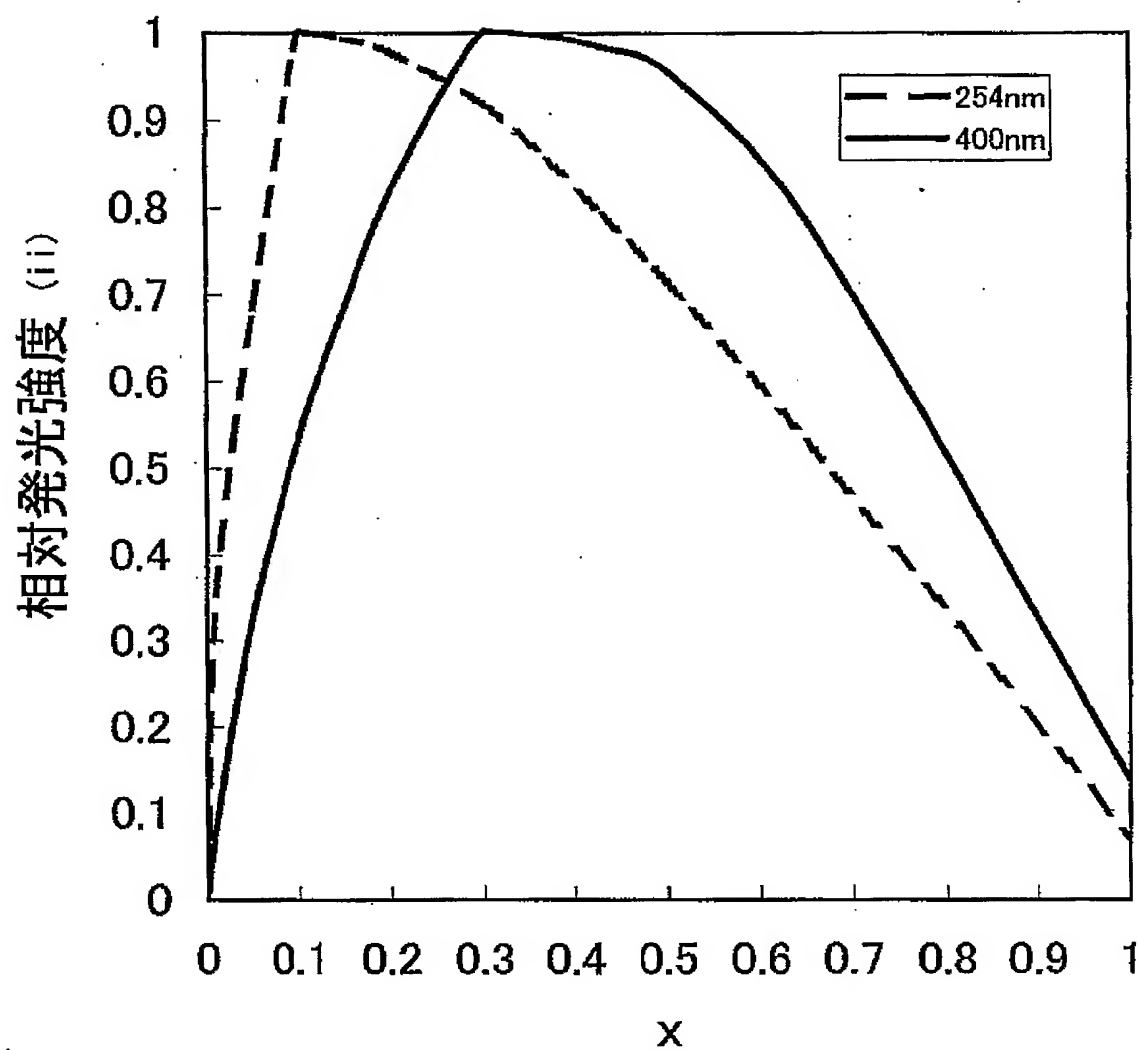


図 2 3

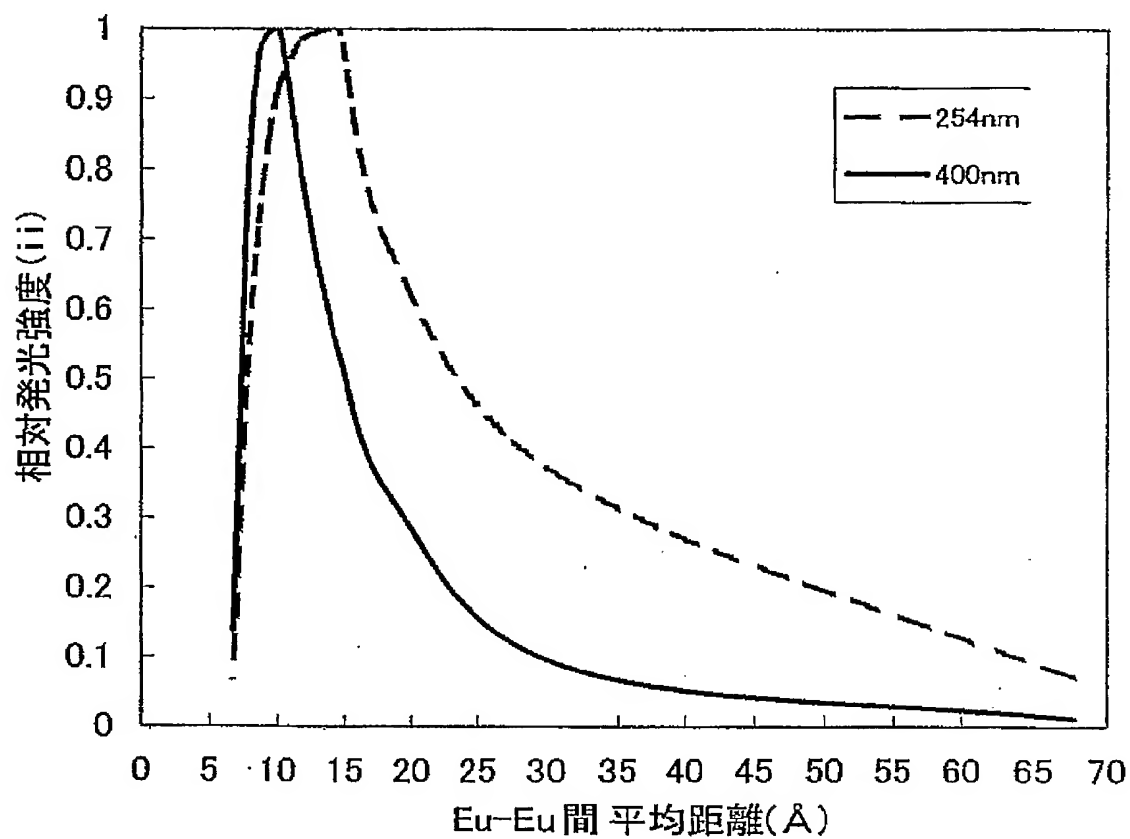


図 2 4

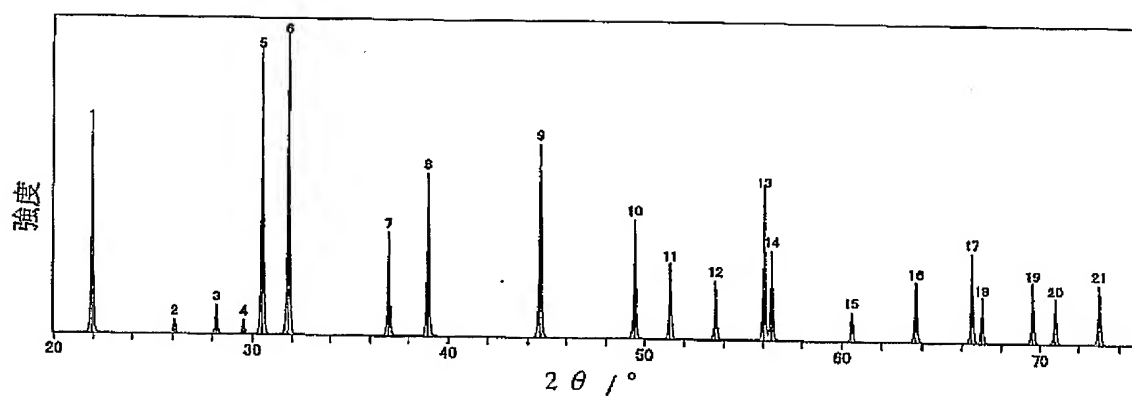


図 2 5

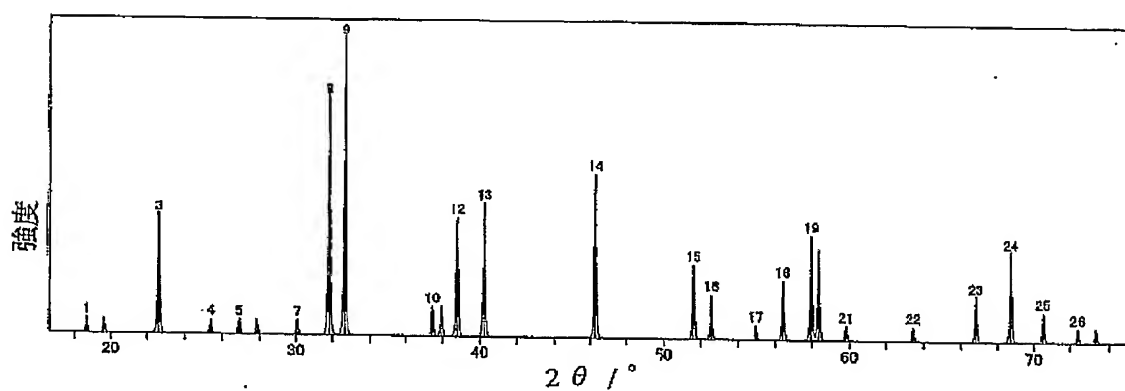


図26

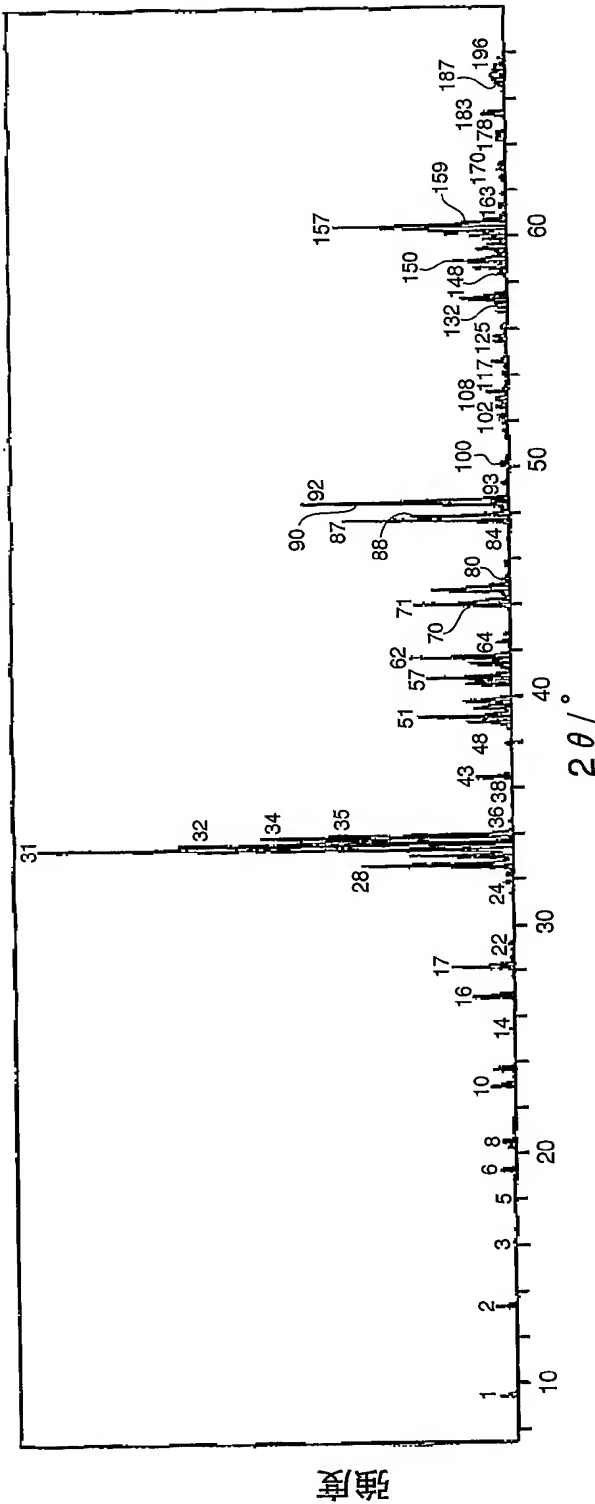


図 2 7

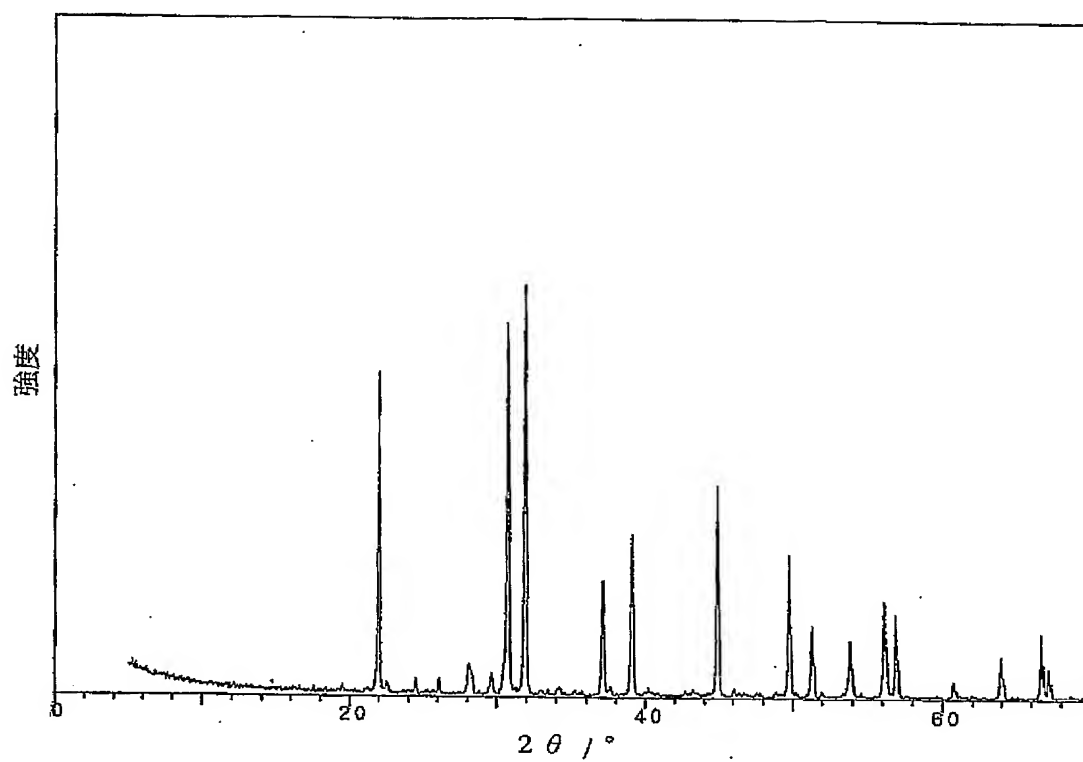


図 2 8

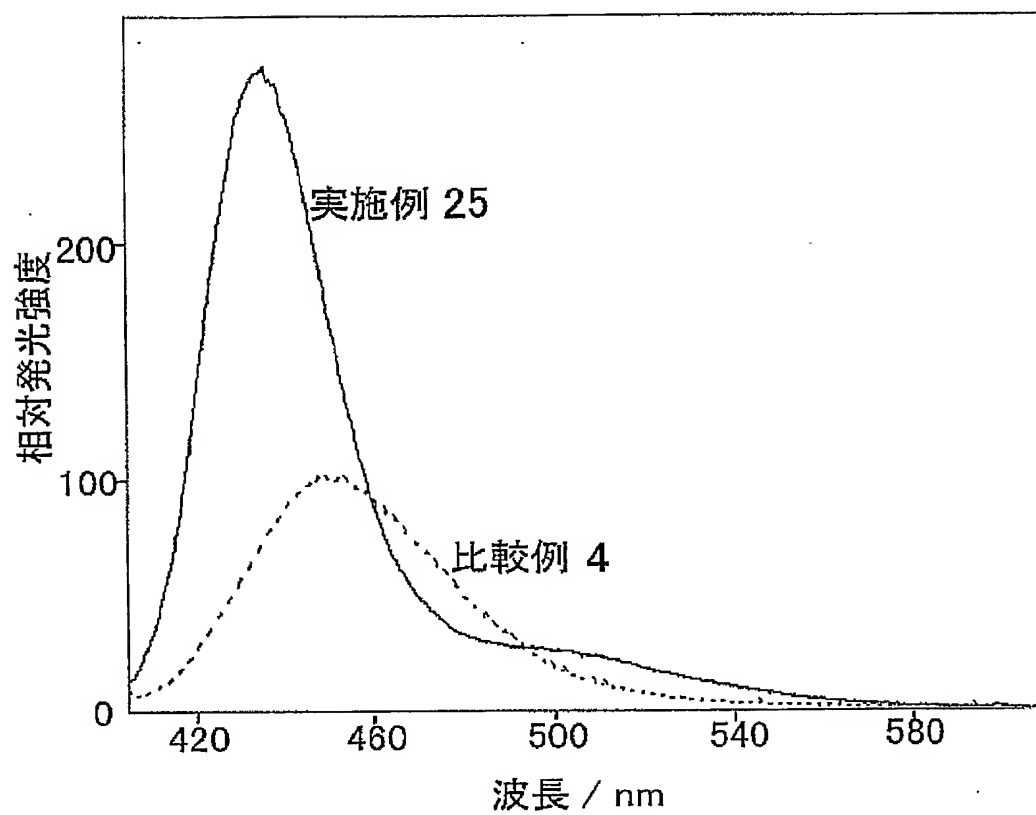


図 29

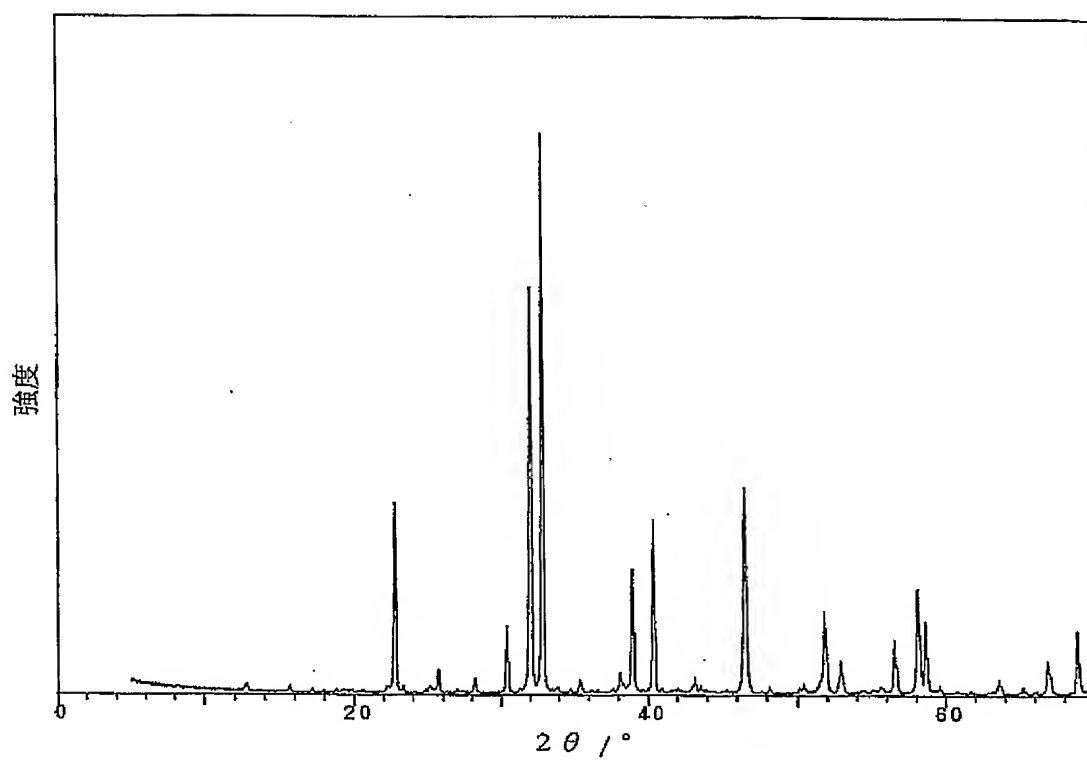


図 3 0

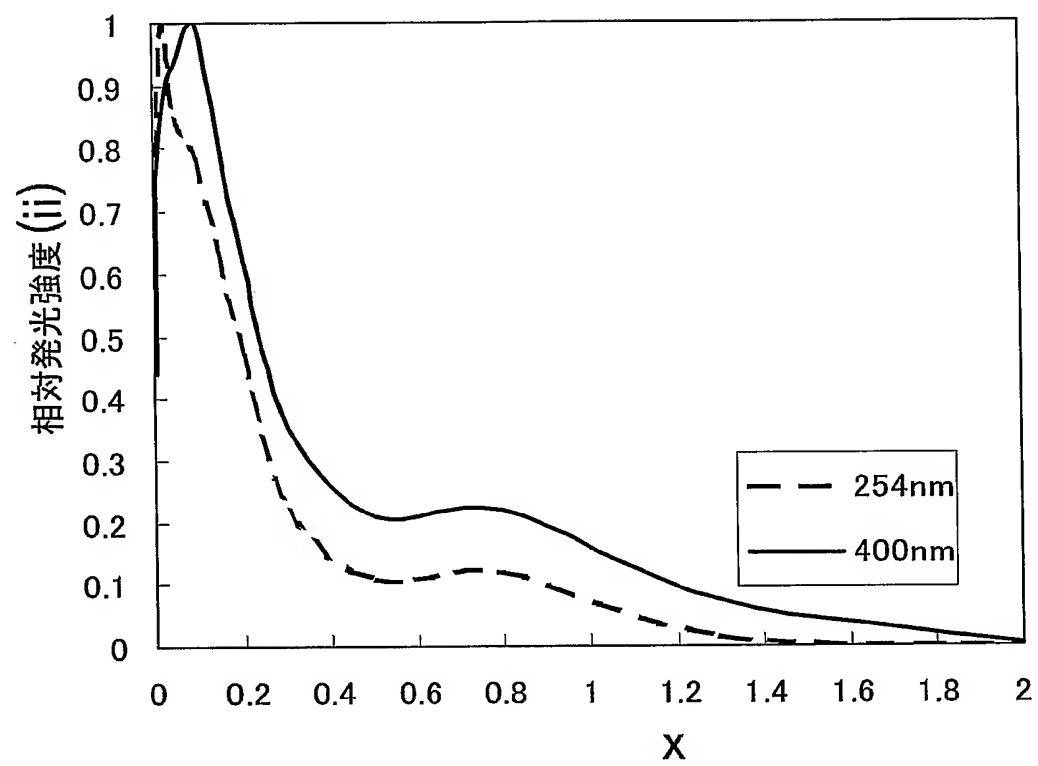


図 3 1

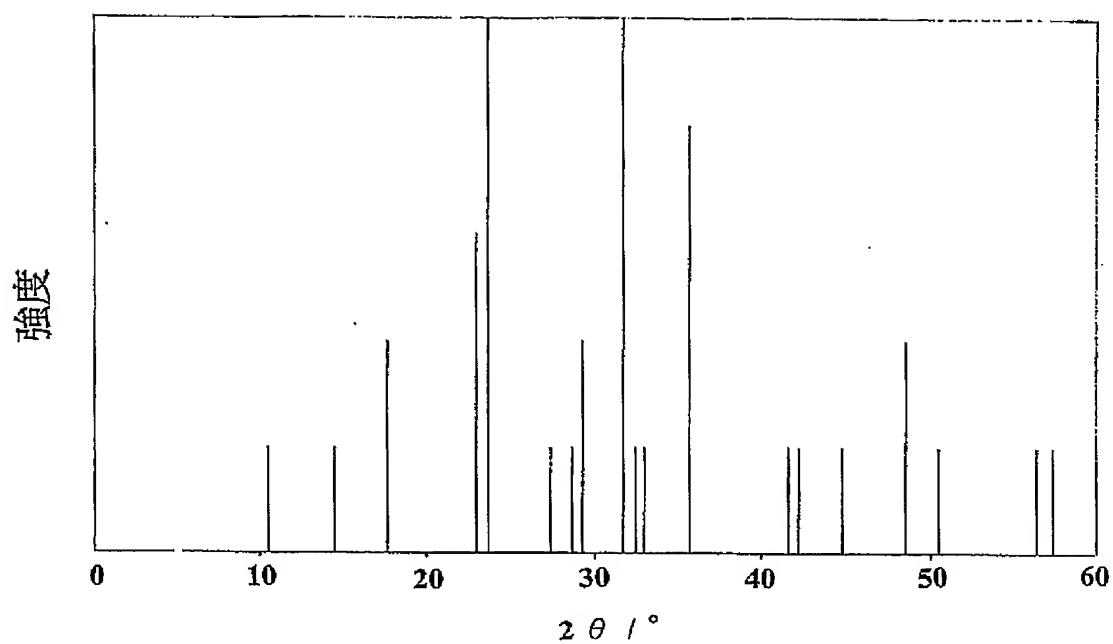


図 3 2

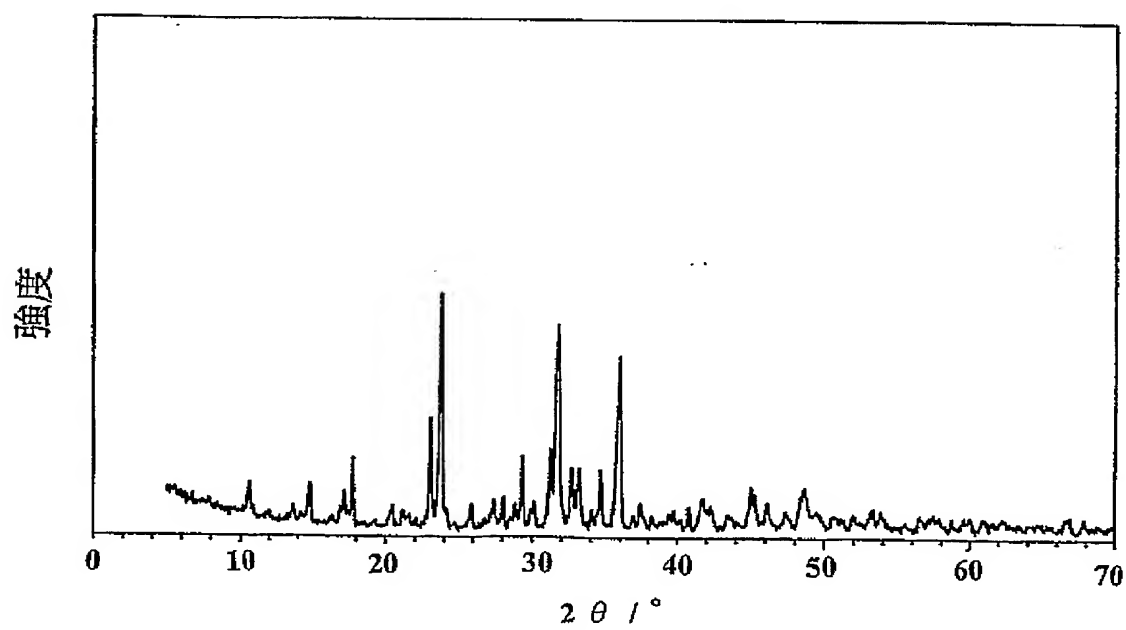


図 3 3

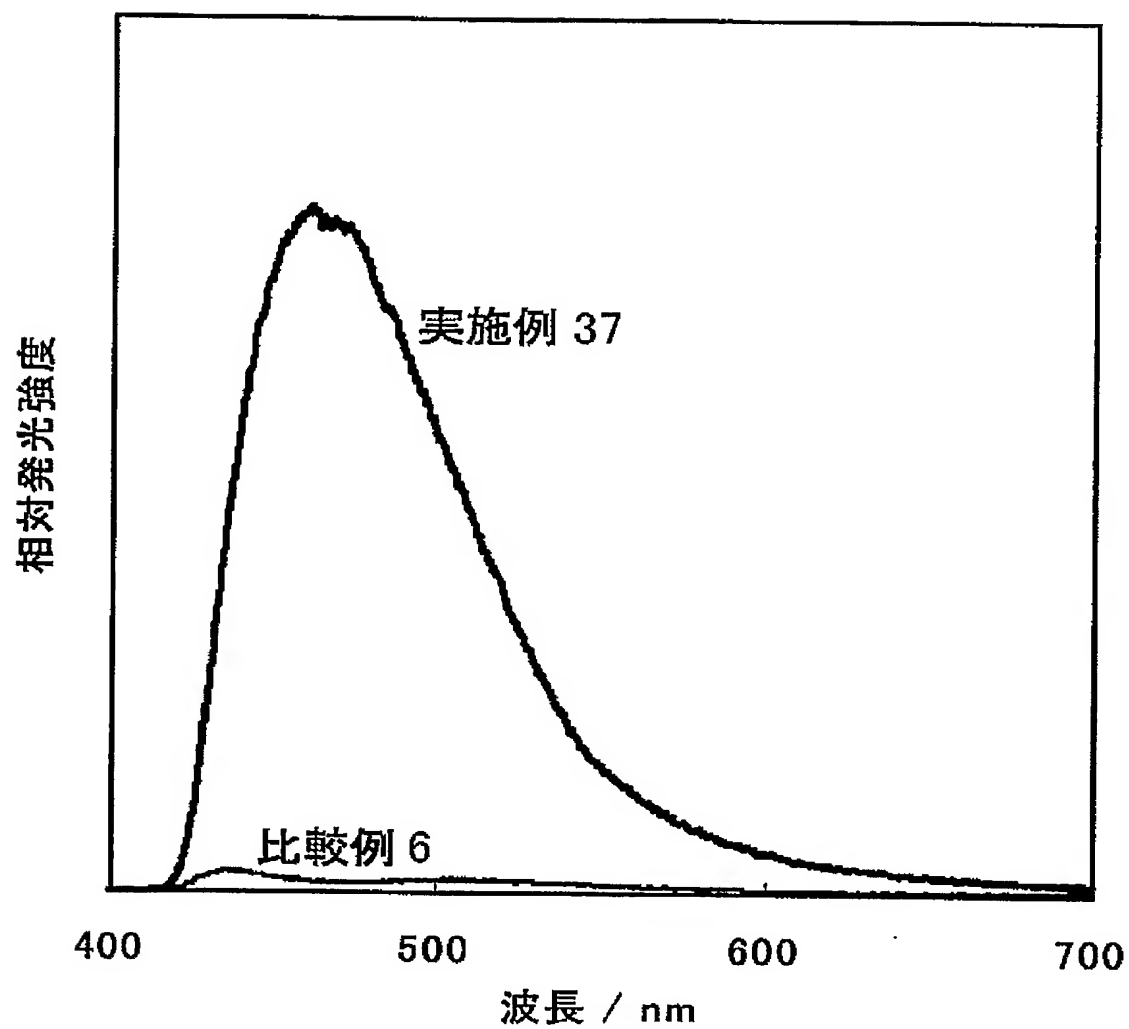


図 3 4

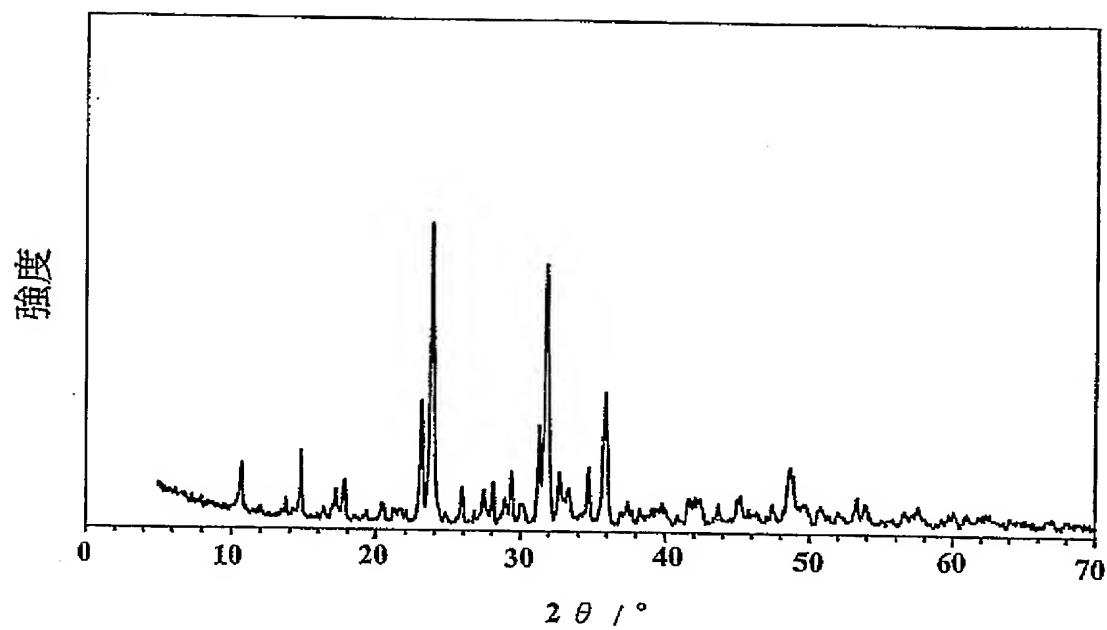


図 3 5

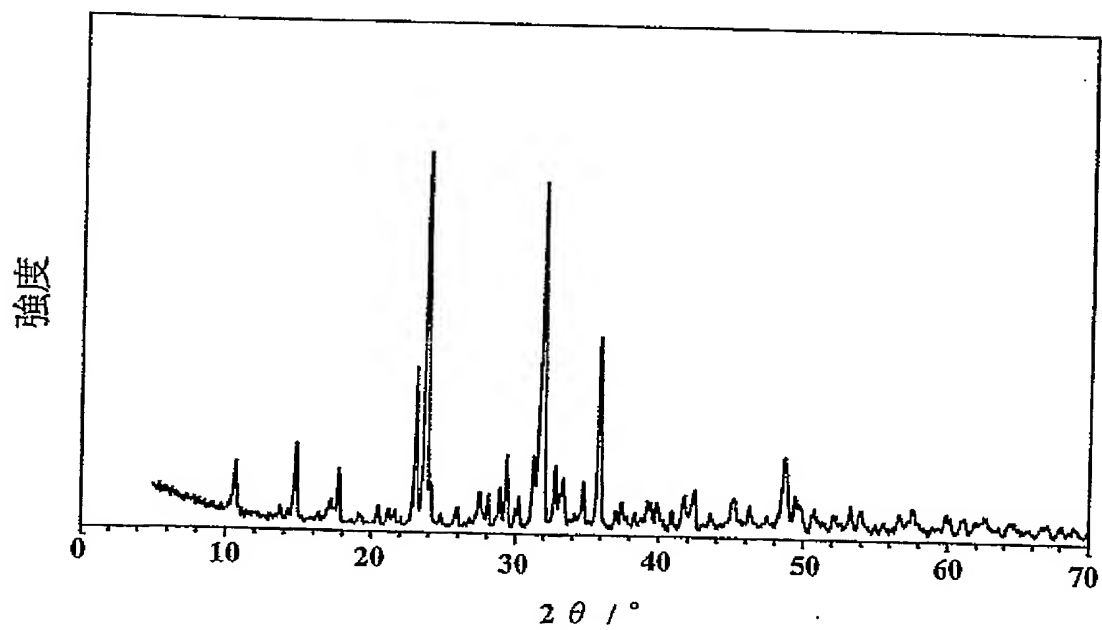
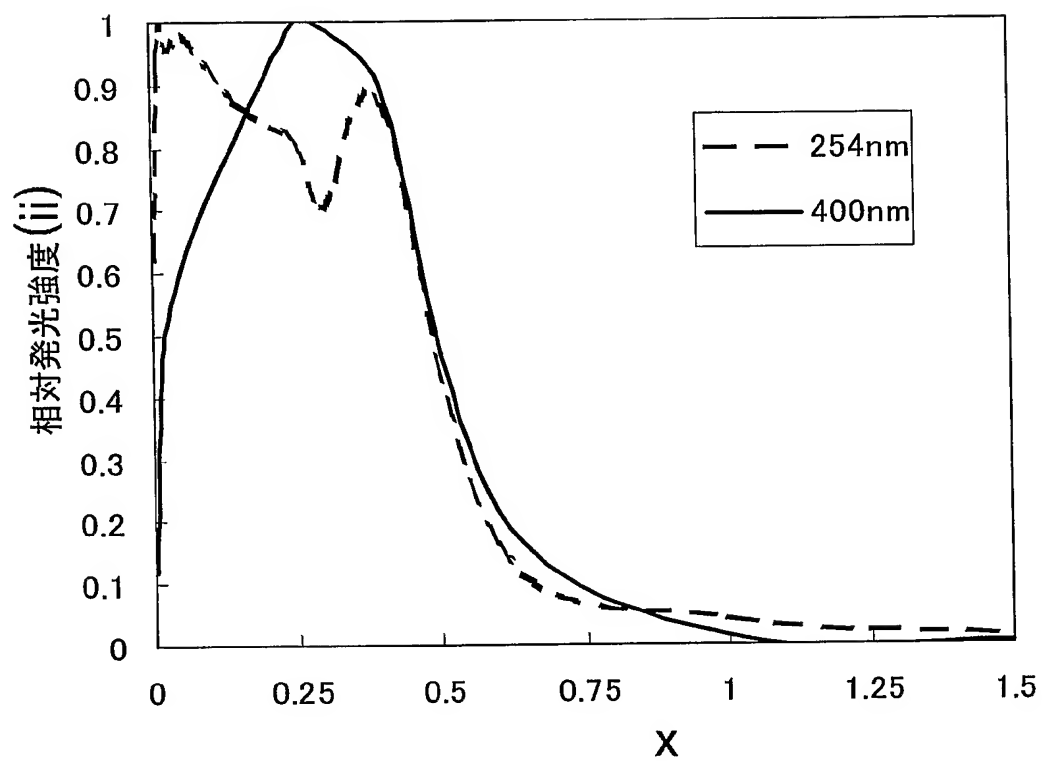


図 3 6



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/01506

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> H01L33/00, C09K11/55, C09K11/59, C09K11/62, C09K11/66

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> H01L33/00, C09K11/00-11/89

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2000-509912 A (Koninklijke Philips Electronics N.V.), 02 August, 2000 (02.08.00), & DE 19756360 A1 & WO 98/39805 A1 & EP 907970 A & US 6051925 A1	1-43
Y	JP 2002-42525 A (Toyoda Gosei Co., Ltd.), 08 February, 2002 (08.02.02), Par. No. [0009] (Family: none)	1, 17-22, 29-37, 41, 42
Y	EP 0766285 A1 (MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO., LTD.), 02 April, 1997 (02.04.97), Page 8, lines 37 to 39; Claim 5 & JP 9-151372 A & JP 2001-247862 A & CN 1151429 A & US 5879586 A1	1, 11-16, 29-37, 40

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search  
20 May, 2003 (20.05.03)

Date of mailing of the international search report  
10 June, 2003 (10.06.03)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/01506

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 60-141782 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 26 July, 1985 (26.07.85), Claims; page 1 (Family: none)	1,23-37,43
Y	JP 48-31480 B (N.V. Philips' Gloeilampenfabrie- ken), 29 September, 1973 (29.09.73), Column 2, lines 15 to 26; column 4, lines 10 to 15 & BE 734961 A & NL 6808847 A & DE 1931188 A & FR 2011465 A & AT 286382 B & GB 1217818 A & DK 121446 B	1,23-37,43
Y	JP 10-321943 A (President of Tokyo Institute of Technology), 04 December, 1998 (04.12.98), Par. Nos. [0015], [0016], [0019] (Family: none)	29-34
A	JP 2000-183408 A (Toshiba Electronic Engineering Corp.), 30 June, 2000 (30.06.00), Full text; all drawings (Family: none)	1-43
P,A	JP 2002-171000 A (Sharp Corp.), 14 June, 2002 (14.06.02), Full text; all drawings (Family: none)	1-43
E,A	JP 2003-124526 A (Taiwan Koho Denshin Kofun Yugenkoshi), 25 April, 2003 (25.04.03), Full text; all drawings (Family: none)	1-43

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl <sup>7</sup> H01L33/00, C09K11/55, C09K11/59, C09K11/62, C09K11/66		
B. 調査を行った分野		
調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl <sup>7</sup> H01L33/00, C09K11/00-11/89		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公案 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2003年 日本国登録実用新案公報 1994-2003年 日本国実用新案登録公報 1996-2003年		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリ*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 2000-509912 A (コニシクレック フィリップス エレクトロニクス エヌ ヱイ) 2000.08.02 表1 & DE 19756360 A1 & WO 98/39805 A1 & EP 907970 A & US 6051925 A1	1-43
Y	JP 2002-42525 A (豊田合成株式会社) (ファミリーなし) 2002.02.08 段落0009	1, 17-22, 29-37, 41, 42
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 20.05.03	国際調査報告の発送日 10.06.03	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 近藤 幸浩 電話番号 03-3581-1101 内線 3253	2K 8422

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	EP 0766285 A1 (MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO., LTD) 1997. 04. 02 Page 8, Lines 37-39, claim 5 & JP 9-151372 A & JP 2001-247862 A & CN 1151429 A & US 5879586 A1	1, 11-16, 29-37, 40
Y	JP 60-141782 A (富士写真フイルム株式会社) 1985. 07. 26 (ファミリーなし) 特許請求の範囲第1項	1, 23-37, 43
Y	JP 48-31480 B (エヌ・ペー・フリップ・ス・フル・イランペンアブ・リケン) 1973. 09. 29 第2欄第15-26行, 第4欄第10-15行 & BE 734961 A & NL 6808847 A & DE 1931188 A & FR 2011465 A & AT 286382 B & GB 1217818 A & DK 121446 B	1, 23-37, 43
Y	JP 10-321943 A (東京工業大学長) 1998. 12. 04 (ファミリーなし) 段落0015, 0016, 0019	29-34
A	JP 2000-183408 A(東芝電子エンジニアリング) 2000. 06. 30 (ファミリーなし) 全文全図	1-43
P, A	JP 2002-171000 A(シャープ株式会社) 2002. 06. 14 (ファミリーなし) 全文全図	1-43
E, A	JP 2003-124526 A(台湾光寶電子股・有限公司) 2003. 04. 25 (ファミリーなし) 全文全図	1-43